ÜBER DIE REACTIONEN

DER

CHROMSÄURE UND DER CHROMATE

AUF

GELATINE, GUMMI, ZUCKER

UND

ANDERE SUBSTANZEN ORGANISCHEN URSPRUNGS

IN

IHREN BEZIEHUNGEN ZUR CHROMATPHOTOGRAPHIE.

VON

Dr. JOSEF MARIA EDER.

Preisgekrönt von der Photographischen Gesellschaft in Wien.

WIEN.

Verlag der Photographischen Correspondenz.

(Dr. E. Hornig.)

Leipzig: Hermann Vogel, vormals Rud. Weigel's Buchhandlung.

1878.

Buchdruckerei von Carl Gerold's Sohn in Wien.

Vorrede.

Die photographischen Processe mittelst der Chromate, anfangs wenig beachtet, erlangten im Laufe der Zeit eine ungeahnte Wichtigkeit. Von Jahr zu Jahr, von Tag zu Tag, mehrte sich das Interesse für dieselben; in immer grösserem Masse wuchs ihr Einfluss auf Kunst und Wissenschaft und in demselben Verhältnisse schwoll die Literatur über die Chromatphotographie, d. h. über jene photographischen Methoden, bei denen die Chromate als Bilderzeuger verwendet werden, an.

Dieser Gegenstand ist darnach beschaffen, die Aufmerksamkeit des Chemikers ebenso wie die des Künstlers auf sich zu concentriren und wenn die Wünsche des letzteren durch die Thätigkeit mehrerer Etablissements mehr oder weniger zufrieden gestellt werden, so ist es doch für den Photochemiker eine schwierige Aufgabe im Studium der verzweigten, zersplitterten und zum Theil auch mangelhaften und im gegenseitigen Widerspruch stehenden Angaben auf dem richtigen Wege zu einer klaren Anschauung zu kommen.

In dem Vorliegenden versuchte ich die Fundamente der Chromatphotographie in theoretischer und praktischer Beziehung zu liefern. Obwohl ich das Wesentliche von dem Unwesentlichen trennte, musste ich doch kleine, anscheinend geringfügige Variationen der Reactionsverhältnisse einbeziehen, weil gerade in der Photographie, mehr als sonst wo, kleine Ursachen grosse Wirkungen haben. Andererseits war es bei der Behandlung eines, an unendlich vielen Punkten in die photographische Praxis eingreifenden, Gegenstandes nicht leicht den trennenden Schnitt zwischen den dem Chemismus der Chromatphotographie zu Grunde liegenden Thatsachen und den unwesentlichen praktischen Details zu führen, welch' letztere in dieser Arbeit keine Stelle finden konnten. Weil ich eine kritische Studie der ersteren im Auge hatte und somit einen allgemeinen Standpunkt einnehmen musste, hielt ich mich vom speciellen Receptenwesen, so gut es thunlich schien, fern. Um aber dennoch den Vergleich mit den speciellen Angaben einzelner Autoren leicht zu machen, führte ich überall einen

genauen Literaturnachweis, welcher das Detailstudium einzelner Kapitel des von mir behandelten Gegenstandes wesentlich erleichtern wird.

Ausser selbständigen Untersuchungen schien mir eine sorgfältige experimentelle Wiederholung und quellenmässige Sichtung des angehäuften Beobachtungsmaterials zur Gewinnung einer rationellen Basis der Chromatphotographie von Wichtigkeit zu sein. Ich habe den grössten Theil der angeführten Experimente wiederholt, auch dort, wo ich dies nicht ausdrücklich erwähnte und schlechtweg den Namen desjenigen, welcher dieselbe Beobachtung vor mir gemacht hatte, in den Text gesetzt.

Durch ein eingehendes Quellenstudium setzte ich mich in die Lage, ein klares Bild über den gegenwärtigen Stand des auf die Chromatphotographie Bezug nehmenden Theiles der Photochemie zu gewinnen und wie ich hoffe, wiederzugeben. An den oft widersprechenden Meinungen der Experimentatoren übte ich eine positive Kritik, ohne die entgegenstehenden Angaben zu unterdrücken, wodurch allein der Sache genützt werden kann. Zu diesem Ende war ich bestrebt, die ein halbes Tausend weit übersteigenden und in meiner Arbeit genau nachgewiesenen Originalangaben verschiedener Autoren in ein organisch gegliedertes Ganzes zusammen zu fügen. Hiebei wurde meine Arbeit bedeutend durch die Freundlichkeit gefördert, mit welcher Herr Regierungsrath Dr. E. Hornig mir einen grossen Theil der photographischen Literatur zur Verfügung stellte, während Herr Hauptmann V. Tóth viele der photographischen Versuche gemeinschaftlich mit mir ausführte. Die chemisch-analytischen Arbeiten wurden im Laboratorium des Herrn Professor J. J. Pohl an der k. k. technischen Hochschule zu Wien ausgeführt.

Ich komme einer angenehmen Pflicht nach, den genannten Herren, sowie den Mitgliedern der, zur Prüfung meiner nachher preisgekrönten Schrift eingesetzten, Commission (s. Sitzungsbericht der Wiener photographischen Gesellschaft, Jänner 1878), welche mir schätzbare Winke zur Abrundung der vorliegenden Abhandlung gaben, meinen Dank auszusprechen.

Wien, Februar 1878. Dr. J. M. Eder.

Inhalt.

Einleitung.

Die Frage über die Einwirkung der Chromsäure und ihrer Salze auf Gelatine, Albumin, Gummi, Zucker u. s. w. sowohl für sich allein, als unter Mitwirkung von Licht, Wärme und anderen Agentien, ist sehr schwierig zu beantworten. Die chemische Controle derselben ist dadurch ungemein erschwert, dass die genannten organischen Körper in ihrem chemischen Bestand so gut wie unbekannt sind und ihre Zersetzungsproducte durch minder energische Reagentien, wozu jene gehören, mit welchen sich diese Abhandlung befasst, in Folge der wenig charakterisirten Form, in der sie auftreten, als chemische Individuen schwer zu fassen sind. Wenn sich auch über die chemische Constitution jener Reactionsproducte keine näheren Angaben machen lassen, so können wir dennoch über den Verlauf der Reaction, sowie über die Eigenschaften der resultirenden Körper, bis zu einem gewissen Grade sogar über die Zusammensetzung Aufschluss geben, wobei wir zum Theil aus der photographischen Praxis Behelfe für den Chemiker entnehmen und umgekehrt aber auch der Letztere der angewandten Photographie Vorschub leistet.

Die Eigenschaft der Chromate, durch viele organische Substanzen nur unter dem Einfluss des Lichtes reducirt zu werden, ist für die praktische Photographie von der höchsten Bedeutung geworden. Die Methoden der Erzeugung von Lichtbildern mittelst der Chromate scheiden sich scharf in zwei Gruppen, wenn man die Rolle, welche die verschiedenen Reactionsproducte bei der Entstehung des photographischen Bildes spielen, als Eintheilungsgrund benützt.

Zur ersten Gruppe der photographischen Methoden mittelst der Chromate gehören jene Bilder, in welchen das durch das Licht zersetzte Chromat selbst die Zeichnung bildet. Ponton[1]) erhielt zuerst ein derartiges negatives Bild, indem er ein mit Kaliumbichromat getränktes Papier unter einer Zeichnung belichtete. Das entstandene Lichtbild ist von unscheinbarer blass-brauner Farbe und rührt von chromsaurem Chromoxyd her. Das eingeäscherte Papier enthält Chromoxyd. Die bräunlich-gelbe Farbe der Zeichnung, das Nachdunkeln in's Grüne beim Behandeln mit Ammoniak, welches kleine Mengen von Chromsäure extrahirt, während Chromoxyd zurückbleibt, macht die Annahme der Anwesenheit von chromsaurem Chromoxyd zu einer sicheren. Das Verhalten des letztgenannten Körpers läuft also mit dem eines derartigen Lichtbilde parallel und deshalb will ich gleich an dieser Stelle die Eigens haften des in allen späteren Processen eine grosse Rolle spielenden chromsauren Chromoxydes — soweit sie für unseren Zweck von Belang sind — erwähnen. Es entsteht bei der Desoxydation der Chromsäure durch schweflige Säure, beim Erhitzen für sich oder mit Chromoxyd[2]), beim Fällen von Chromalaun mit Kaliumchromat[3]), als braunes Pulver von grosser Unbeständigkeit. Alkalien und Säuren zersetzen es in Chromsäure und Chromoxyd und selbst längeres Waschen

---

[1]) Dingl., Polyt. Jour. Bd. 74, pag. 68. — Vergl. Bierstadt, Schilderung der Geschichte der Chromatdruckverfahren. Phot. News, 1875, pag. 398, 413, 435, 449.

[2]) Maus, Pogg. Ann. Bd. 9, pag. 127.

[3]) Elliot und Storer, Jahrber. Chem., 1861, pag. 251.

mit destillirtem Wasser genügt zur allmäligen aber vollständigen Entfernung der Chromsäure unter Rücklassung von Chromoxyd; kalkhaltiges Brunnenwasser beschleunigt die Spaltung sehr.

Durch verschiedene Mittel kann man die blassen Chrombilder intensiver färben. Blei-, Silber- und Quecksilbersalze bewirken eine gelbe Farbe [1]), für manche Farbstoffe wirkt das chromsaure Chromoxyd als Beitze [2]), so z. B. für: Alizarin, Campecheholz, Gelbholz. Hieher gehören die Tintenbilder [3]). Kupferbichromat gibt nach Hunt [4]) und Burnett [5]) auf Papier intensivere Bilder als Kaliumbichromat, weil das Bild aus einem Gemenge von chromsaurem Chromoxyd und basischem Kupferchromat besteht. Die Anwesenheit des letzteren erklärt sich aus der Zersetzung eines Theiles der Chromsäure im Licht, wodurch das unlösliche basische Kupfersalz entsteht.

Solche Kupferchromatbilder lassen sich mit Ferridcyankalium rothbraun färben [6]). — Nickelbichromat verhält sich ähnlich. — Auch die Anilindruckmethode von Willis [7]), welche von Vogel [8]) verbessert wurde, lässt sich hier anschliessen.

Diese Methoden bieten weder theoretisch noch praktisch ein weiteres Interesse; es genügt sie erwähnt zu haben.

Die zweite Gruppe der photographischen Methoden mittelst der Chromate ist von weitaus höherer Bedeutung. Ihnen liegt die Eigenschaft der Chromate, gewisse organische Substanzen durch Lichtwirkung unlöslich zu machen oder sie sonst wesentlich zu ändern, zu Grunde, so dass nicht mehr das Chromoxyd allein, sondern die durch die Lichtwirkung veränderte organische Substanz der Bildträger ist.

Es ist nun zu untersuchen, in welcher Weise die Einwirkung der Chromate auf solche organische Stoffe verläuft, woraus die im Licht veränderte organische Substanz besteht und in wie weit das entstehende Chromoxyd von Einfluss auf die Entstehung des photographischen Bildes ist. Die herrschende Ansicht, welche sich auf Swan [9]) zurückführen lässt, geht dahin, dass die bilderzeugende organische Substanz als integrirenden Bestandtheil Chromoxyd enthält und das Lichtbild erst in secundärer Reaction durch das Chromoxyd entsteht. Ob diese durch einige Versuche Swan's gestützte Ansicht die richtige ist oder ob die Meinung, das Chromatlichtbild sei durch die oxydirte organische Substanz gebildet, wie sie z. B. von Lemling [10]) und Liesegang [11]) aus-

---

[1]) Kopp, Polytechn. Centr. Bl., 1865, pag. 187.

[2]) Chromoxydsalze werden in der Färberei als Mordant empfohlen für Blauholz, Katechu etc. (Polytechn. Centr. Bl. 1874, pag. 469).

[3]) Vergl. Schnauss, Photograph. Lexicon, 1864, pag. 393. — Ausführlich: Lemling, der Forscher, 1865, pag. 83, 127, 148. — Heinlein, Photographicon, Leipzig, 1864, pag. 296. — Von demselben Verhalten wird im Zeugdruck (belichtetes Kaliumchromat als Mordant) Gebrauch gemacht (Ding., Polyt. Jour. Bd. 220, pag. 192).

[4]) Dingl., Polytech. Jour. Bd. 90, pag. 413.

[5]) Horn, Phot. Jour. Bd. 8, pag. 69.

[6]) Burnett, ibid.

[7]) Dingl., Polyt. Jour. Bd. 182, pag. 148.

[8]) Phot. Mitth. Bd. 3, pag. 15. Vogel, Lehrb. d. Photographie, 1874, pag. 41.

[9]) Phot. Mitth. Bd. 4, pag. 207.

[10]) Freund des Photographen, 1875, pag. 105. — Photoverrotypie, 1874, pag. 21.

[11]) Phot. Arch. Bd. 6, pag. 102.

gesprochen, den Vorzug verdiene, war nicht entschieden und ist auch auf Grund der vorhandenen Beobachtungen nicht sicher zu stellen.

Im Studium des Verhaltens der in der Chromatphotographie verwendbaren organischen Körper gegen Reagentien und Licht suchte ich die Frage zu lösen.

Allgemeine Eigenschaften der Gelatine.

Ich beginne mit der wichtigsten organischen Substanz, von welcher die Chromatphotographie Gebrauch macht, der Gelatine. Unter diesem Namen versteht man reine Leimsorten, ohne aber damit die Leimspecies bezeichnet zu haben. Beim Leim unterscheidet man Glutin (Knochenleim aus Leder, Pergament, Knochen und Hausenblase) und Chondrin (Knorpelleim, aus Rippen- und Gelenkknorpeln). Die Eigenschaften des Leimes variiren sehr, je nachdem Glutin oder Chondrin in demselben vorwaltet. In reiner Form kommt weder das eine noch das andere in den Handel, jedoch bestehen fast ausnahmslos alle gewöhnlichen Handels- und auch die meisten photographischen Gelatinen im Wesentlichen aus Glutin. Sehr wenige Gelatinesorten und zwar nur photographische fand ich chondrinreich. Ueber die Zusammensetzung der Handelssorten und deren Eignung zu den photopraphischen Operationen werde ich unten sprechen.

Wenn auch Chondrin und Glutin im Allgemeinen ein ähnliches Verhalten zeigen, so lassen sie sich doch durch Reagentien unterscheiden. Alaun, Bleizucker, schwefelsaures Eisenoxyd, Chromalaun, Essigsäure fällen nur Chondrin, nicht aber Glutin. Dadurch ist das Mittel an die Hand gegeben: glutinreiche Gelatinesorten von chondrinreichen zu unterscheiden, indem man sich eine 10% Gelatinelösung in heissem Wasser herstellt und mit einer concentrirten Chromalaunlösung (oder Alaunlösung) versetzt. Ist der Chondringehalt einigermassen beträchtlich, so erstarrt die heisse Gelatinelösung noch heiss in wenigen Augenblicken, so dass man bald die Eprouvette, in welcher der Versuch vorgenommen wurde, umstürzen kann, ohne ein Ausfliessen des Inhaltes befürchten zu müssen.

Im Folgenden werde ich insbesondere von Gelatinen sprechen, denn ordinäre Leimsorten sind zur Chromatphotographie gar nicht zu verwenden. Wenn nicht ausdrücklich das Gegentheil erwähnt ist, gelten die Angaben sowohl für glutin- als chondrinreiche Gelatinesorten.

Die Gelatine ist sehr hygroskopisch und enthält lufttrocken nach meinen Bestimmungen 15—20% Wasser, welches erst bei 120° C. vollständig weggeht. Ordinärere Sorten, welche meist zugleich in dickeren Tafeln in Handel kommen, enthalten mit Einbeziehung der Heinze'schen Untersuchungen [1]) etwa 9—16% Wasser. In kaltem Wasser quillt sie zu einer elastischen durchscheinenden Masse auf, welche etwa das 6—8fache Volumen der trockenen Masse ausmacht. Die Menge des aufgenommenen Wassers steht in einer gewissen Beziehung zur Güte des Leimes, wie Schattenmann [2]) zuerst angab. Dass diese Annahme nicht für alle Leimsorten giltig ist, zeigte Weidenbusch [3]),

---

[1]) Wagner, Jahresber., 1864, pag. 603.
[2]) Dingl., Polyt. Jour. Bd. 96, pag. 115.
[3]) Wagner, Jahresber., 1861, pag. 632.

welcher fand, dass mindere Leimsorten nach 24 Stunden in Wasser von 15° C. zerfallen. Mit Ausnahme einer schlechten Sorte von Lichtdruckgelatine fand ich, dass photographische Gelatine das 5—10fache ihres Gewichtes an Wasser von 15° C. aufnimmt. Wasser von 2—5° C. wird von der Gelatine viel langsamer aufgenommen, weshalb Talbot[1]), Sawyer[2]), Liesegang[3]), Vogel[4]), Liébert[5]), Voigt[6]), Edwards[7]) das Abkühlen des Chromatbades für Pigmentbilder mit Eis empfehlen, wenn allzu hohe Lufttemperatur das übermässige Aufquellen beim Sensibilisiren bedingen würde, was dann allerlei Fehler im Gefolge hätte, und selbst das Auflösen der Leimschicht im Bad zur Folge haben kann. Das Chrombad für Pigmentbilder soll nicht wärmer als 10° C. bis 18° C. sein, wenn man vor Störungen sicher sein will. (Vergl. weiter unten.)

Gelatine löst sich mehr oder weniger leicht in heissem Wasser auf. Besonders leicht erfolgt die Lösung, wenn die Gelatine zuvor in Wasser gequollen war. In letzterem Falle hat dieselbe so viel Wasser aufgenommen, dass es zur Lösung in der Wärme ausreicht. Erwärmen im Wasserbad auf 30—35° C. bewirkt dann das Zerschmelzen der gequollenen Gelatine. Gute Gelatine schmilzt nach ihrer Sättigung mit Wasser von 15° C. noch nicht beim Erwärmen auf 25° C., ja die zu photographischen Arbeiten gut sich eignenden Gelatinesorten können selbst auf 30° C. erwärmt werden, ohne zu schmelzen. Die gewöhnlichen Leimsorten und geringere Qualitäten von Gelatine schmelzen schon bei 20° C. Nur schlechte Sorten setzen unter den angegebenen Verhältnissen der Lösung im Wasserbad längeren Widerstand entgegen, selbst wenn man die Temperatur auf 60—100° C. steigert, und derartige sind zur Chromatphotographie gar nicht verwendbar.

Diese Erscheinungen sind für den Photographen von Belang, weil die sehr leicht flüssig werdenden Gelatinesorten beim Trocknen eines damit überzogenen Papieres (wie z. B. Pigmentpapier) bei erhöhter Temperatur abfliessen, was eine gute Gelatine bei mässiger Wärme nicht thut. Aus den oben genannten Schmelzpunkten der gequollenen Gelatine ergibt sich, dass man Pigmentpapiere — auch wenn die zu ihrer Darstellung verwendete Gelatine eine vorzügliche war — beim Trocknen nicht über 25° C. erhitzen soll, wenn man sicher gehen will. Die Angaben von Geymet und Alker[8]), welche das Temperatursmaximum des Trockenraumes auf 20° C. fixirten, weil sie fanden, dass die Gelatine oft bei 25° C. flüssig wird und die Vogel's[9]), Swan's[10]) und Monckhovens[11]), die Temperatur beim Trocknen nicht höher als 20

---

[1]) Phot. Corr. Bd. 13, pag. 179.

[2]) Phot. Arch. Bd. 17, pag. 151.

[3]) Der Kohledruck, 6. Aufl., 1877, pag. 58. — Notes Photographiques, Paris, 1878, pag. 60.

[4]) Das Pigmentverfahren, 2. Aufl., 1877, pag. 22.

[5]) La Photogr. au Charbon, 1876, pag. 27.

[6]) Phot. Monatsblätter, Bd. 1, pag. 145.

[7]) Phot. Arch., Bd. 10, pag. 193.

[8]) Gravure héliographique, galvanoplastie. Paris, 1870, pag. 40; Phot. Arch. Bd. 11, pag. 253.

[9]) Phot. Mitth. Bd. 4, pag. 119. — Pigmentverfahren, 2. Aufl., pag. 23.

[10]) Phot. Mitth. Bd. 4, pag. 47.

[11]) Praktische Behandlung der Kohlephotographie, 1876, pag. 6 und pag. 29.

bis 25⁰ C. zu nehmen, bestätigen die Richtigkeit der von mir gefundenen Zahlen; ebenso Rodrigues'[1]) Angabe, gute photographische Gelatine soll bei 20 — 25⁰ C. schon eine Gallerte bilden, oder wie er später sagt[2]), die besseren Gelatinesorten erstarren schon bei 35⁰ C. Vidal[3]) verlangt von der Pigmentgelatine, dass sie sich bei 20—30⁰ C. in Wasser noch nicht löse und schmelze. Wird eine mit Flüssigkeit vollgesogene Gelatineschicht durch Druck vom überschüssigen Wasser befreit, so schmilzt sie bei höherer Temperatur, als wenn sie noch letzteres enthält. Deshalb quetschen Manche aus den sensibilisirten Pigmentpapieren das Chrombad heraus, wonach sie durch eine etwas höhere Temperatur im Trockenraume weniger gestört werden[4]). Vergl pag. 13.

Man gibt meist, nach Bostock[5]) an, gute Gelatine ertheile dem Wasser, welches 1% davon enthält, noch die Fähigkeit nach dem Erkalten zu gelatiniren. Ich fand, dass die Grenze noch tiefer liegt und dass von Gelatinesorten, welche nach Lipowitz's Methode[6]) bei 700 bis 1000 Gramm Tragfähigkeit haben, selbst nur 0·5 bis 0·8% nöthig sind, um die wässerige Lösung erstarren zu machen. Concentrirte Leimlösungen erstarren viel rascher als verdünnte. Dies ist dann von Wichtigkeit, wenn man Papiere oder Platten mit Leim überzieht und nach dem Erstarren trocknen will. Für photographische Zwecke (Pigmentdruck, Lichtdruck, Photogalvanographie) ist in der Regel so viel Wasser zur Lösung des Leimes empfehlenswerth, als derselbe bei gewöhnlicher Temperatur aufzunehmen vermag.

Der Leim verliert durch langes Kochen mit Wasser die Eigenschaft, beim Erkalten zu gelatiniren. Dies ist bei der Leimfabrication misslich, denn der Fabrikant kommt in die Alternative, entweder sein Material durch kurzes Kochen mangelhaft auszubeuten oder durch langes Sieden die volle Ausbeute des, mittlerweile verschlechterten Leimes zu bekommen. Solch stundenlang gekochter Leim gibt keine so feste Gallerte mehr, schmilzt bei einer niedrigeren Temperatur, als unveränderter und löst sich rascher in Wasser. Die geringere Widerstandsfähigkeit macht solche Gelatine zu Lichtdruckplatten wenig geeignet, der Anwendung zur Pigmentbildererzeugung dürfte der niedrige Schmelzpunkt im Wege stehen. In der That legt Blair[7]) das grösste Gewicht darauf, die zum Kohleverfahren bestimmte Gelatinelösung niemals auf den Siedepunkt zu erhitzen und überhaupt nicht längere Zeit in geschmolzenem Zustand zu erhalten, als nöthig ist. Zum Woodbury-Druck und zur Photogalvanographie etc. halte ich lang gekochte für verwendbar, vielleicht nicht ohne Vorzüge vor einer schwer schmelzenden Lichtdruckgelatine. Der durch längeres Kochen mit Wasser veränderte Leim hat seine Zusammensetzung fast ganz beibehalten. Die Annahme Goudoever's[8]), dass hiebei auf 4 Molecule Gelatine (Glutin) 1 Molecul Wasser eingetreten

[1]) Phot.Corr. Bd. 11, pag. 121. — Bull. Sociét. Franç. Phot., 1874, pag. 150.
[2]) La section photographique et artistique. Lisbonne, 1877, pag. 36.
[3]) Photographie au Charbon, Vidal, Paris 1877, pag. 51.
[4]) Phot. News., 1874, pag. 408.
[5]) Handwörterb. d. Chemie von Kolbe. Bd. 4, pag. 823.
[6]) S. u. pag. 62.
[7]) Bull. Société Franç. Phot., 1870, pag. 246.
[8]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 44, pag. 65.

sei, ist nach seinen und Mulder's Analysen[1]) sehr wahrscheinlich. Auch Zusatz von Essigsäure, verdünnter Salpetersäure und Chlorzink verhindert das Gelatiniren von concentrirten Leimlösungen. Derartige Gemenge von Essigsäure und Leim wendet man zur Herstellung von Leim, welcher in der Kälte flüssig bleibt, an[2]). Dumoulin[3]) verwendet zu demselben Zwecke Salpetersäure, Balland[4]) zieht Essigsäure, welche die Bindekraft besser wahrt, vor.

Ein geringer Zusatz von Essigsäure zur Gelatine bei der Chromatphotographie wurde von einigen Seiten vorgeschlagen, namentlich von Pretsch[5]), Leipold[6]) und Scamoni[7]) in der Photogalvanographie[8]). Weil mit Essigsäure versetzte Gelatinelösungen nicht erstarren, sind sie für manche Fälle z. B. im Lichtdruck und zur Erzeugung von Pigmentpapieren ganz untauglich, da sie von der Unterlage abrinnen.

Gelatine löst sich in Essigsäure, wie Gummi in Wasser, so dass es recht gut erklärlich ist, dass sich Kohlebilder kalt mit Essigsäure entwickeln lassen, weil der unveränderte Leim sich sofort löst. Liesegang hatte darauf vor Jahren aufmerksam gemacht[9]). Auch verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure und Oxalsäure wirken ähnlich. Sie lösen den Leim ohne Zersetzung und in sehr kleiner Menge dem Wasser zugesetzt, bewirken sie die Lösung des Leimes schon in der Kälte. Die Pigmentbilder entwickeln sich mit verdünnten Säuren von gewöhnlicher Temperatur langsamer, härter und weniger fein, als mit warmem Wasser, daher letzteres allgemein vorgezogen wird. Mumler[10]) entwickelt photographische Gelatineplatten für Typendruck kalt mit Essigsäure, weil das sonst übliche warme Wasser die belichtete Gelatine durchdringt und erweicht, wodurch Verziehung und Anschwellung entsteht.

Interessant ist das Verhalten der concentrirten Gelatinelösungen gegen Salze. Kalium- und Natriumcarbonat, Magnesiasulphat, Seignettesalz machen die Gelatinelösungen gerinnen. Alaun fällt nicht nur chondrinreiche Gelatinen, sondern macht auch glutinreiche zähe und leichter erstarren. Aehnliche Angaben machte Fleck[11]), nach welchem besonders Sulphate, nicht aber Chloride und Nitrate im Allgemeinen den Leim aus den Lösungen abscheiden.

Wässeriges Kali und Natron lösen den Leim in der Kälte, viel rascher noch in der Wärme, zu einer braunen Flüssigkeit unter Zersetzung des Leimes. Ammoniak wirkt nur wenig lösend.

Die wässerigen Leimlösungen faulen leicht, wobei die Gallerte flüssig und ammoniakalisch riechend wird. Bei 25 bis 30° C. tritt die Fäulniss oft in 48 Stunden, mitunter sogar schon in 24 Stunden ein.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 46, pag. 206.
[2]) Dingl., Polyt. Journ. Bd. 142, pag. 160.
[3]) Dingl., Polyt. Jour. Bd. 126, pag. 122.
[4]) Dingl., Polyt. Jour. Bd. 174, pag. 463.
[5]) Journ. f. Buchdrucker, 1856, pag. 225.
[6]) Phot. Corr., Bd. 11, pag. 182.
[7]) Handbuch d. Heliographie, 1872, pag. 76.
[8]) Ueber den Einfluss der Essigsäure in der Chromatphotographie s. pag. 41, 46, 51.
[9]) Phot. Arch. Bd. 11, pag 33.
[10]) Phot. Arch., Bd. 19, pag. 32.
[11]) Dingl., Polyt. Jour. Bd. 201, pag. 364.

Carbolsäure wirkt schon in geringem Zusatz fäulnisswidrig[1]; zu diesem Zwecke kann sie mit Vortheil zur photographischen Gelatine gesetzt werden, wenn man in Folge des langsamen Trocknens oder sonstiger langwieriger Manipulationen mit der wässerigen Gelatine ein Faulen derselben befürchtet. Grössere Mengen Carbolsäure fällen den Leim aus seinen Lösungen[2]. Chromirte Gelatineschichten, welche im Dunkeln bald von selbst unlöslich werden[3], was auf einer freiwilligen Reduction der Chromsäure beruht, können durch Carbolsäurezusatz nicht conservirt werden; durch diesen Zusatz hatte Calvert[4] die Haltbarkeit der trockenen Chromatgelatine zu vermehren geglaubt, er ist aber ganz erfolglos, denn die Carbolsäure hält nur die Zersetzung der Gelatine durch Fäulniss hintan. Wenn Friedlein[5] den Gelatinelösungen etwas Carbolsäure zusetzt, damit sie nicht vor der photographischen Verwendung in Fäulniss übergehen, so ist das ganz zweckentsprechend; aber die Empfindlichkeit der chromirten Papiere lässt sich so nicht längere Zeit wahren, weshalb ich den von ihm empfohlenen Zusatz von Carbolsäure zum Chrombad der Pigmentpapiere für ziemlich zwecklos halte.

Auch Salicylsäure wurde zu demselben Zwecke als fäulnisswidriges Mittel vorgeschlagen[6]; damit versetzte Leimlösung hält sich sehr lang und trocknet auch rascher ein, als reine Gallerte[7]. Alaun wirkt gleichfalls antiseptisch (s. pag. 32) und wird bei der Leimfabrication zugesetzt, um bei ungünstiger Witterung das Faulen beim Trocknen zu vermeiden[8]. Als Bestandtheil der käuflichen Gelatine konnte ich den Alaun nicht in bemerkenswerther Menge finden. Glycerin bewirkt, in grösserer Menge dem Leim zugesetzt, eine erhöhte Haltbarkeit[9], was der Fabrication der Druckwalzen aus Leim und Glycerin zu statten kommt[10]. Lanjorrois' Vorschlag[11], die Gelatine durch Zusatz von 1% Fuchsin vor der Fäulniss zu bewahren, ist in der Chromatphotographie nicht mit Erfolg auszuführen. Kaliumbichromat bildet mit Fuchsin chromsaures Rosanilin, welches fast unlöslich ist[12]. Letzteres macht die ganze Chromatgelatine schwer löslich, so dass man bei der Bildentwicklung auf grosse Schwierigkeiten stösst. — Zusatz von Chlorzink soll nach Meritens und Kresser[13] die Haltbarkeit der Gelatine erhöhen, indem es fäulnisswidrig wirkt. Auch sollen solche Lichtdruckplatten schönere Weissen

---

[1]) Oesterr. Vereinszeitschr., 1868, pag. 477.
[2]) Graham, Ann. Pharm. Bd. 121, pag. 1.
[3]) S. pag. 11.
[4]) Phot. Arch. Bd. 5, pag. 118.
[5]) Phot. Monatsblätter. Bd. 1, pag. 150 und 166. — Phot. Corr. Bd. 13, pag. 282.
[6]) Wagner, Jahresber. 1875, pag. 916. — Stillmann, Phot. News, 1875, pag. 80.
[7]) Auch der Pigmentgelatine wird mitunter etwas Salicylsäure zugesetzt. (Phot. Monatsblätter. Bd. 1, pag. 165.)
[8]) Muspratt, Chemie, 3. Aufl. Bd. 4, pag. 366.
[9]) Lallement; Dingl., Polyt. Jour. Bd. 143, pag. 380.
[10]) Lichtdruckwalzen werden nach Schaarwächter (Phot. Correspond. Bd. 8, pag, 14. — Polyt. Notizbl. 1871. Nr. 8) mit Vortheil aus Leim und Syrup (3 : 1) hergestellt. Schliesslich werden sie in einer Tanninlösung gegerbt.
[11]) Dingl., Polyt. Jour. Bd. 207, pag. 515. — Phot. News. 1873, pag. 587.
[12]) Kekulé, Benzolderivate, 1867, pag. 187.
[13]) Bull. Sociét. Franç. Phot. 1874, pag. 309.

geben. — Zusatz von 1 % Chloralhydrat zu Leim oder Albumin verhindert deren Zersetzung für lange Zeit [1]).

In Fäulniss begriffene Gelatine kann nicht mehr zur Erzeugung photographischer Bilder benützt werden, weil sie alle Festigkeit und Consistenz verloren hat und ausserdem mit Kaliumbichromat ausserordentlich rasch unlöslich wird.

Verhalten der Chromsäure und Chromate gegen Gelatine.

Wässerige Chromsäure bildet mit Leim ein Coagulum, welches sich beim Erhitzen löst [2]). Eine mit Kaliumbichromat gesättigte lauwarme Leimlösung gelatinirt nach Hylten-Cavallius [3]) nicht beim Erkalten. Diese Angabe ist darauf einzuschränken, dass Kaliumbichromat das Gelatiniren wohl verzögert aber nicht hindert. Ganz gleich verhält sich das Kaliummonochromat und die Chromate des Natriums und Ammoniums. Trocknet man eine mit Chromsäure versetzte Gelatinelösung im Finstern ein, so löst heisses Wasser den Leim nicht mehr auf; auch die Aufquellbarkeit in kaltem Wasser geht zum Theil verloren. Ganz ebenso wirkt eine mit Schwefelsäure angesäuerte Bichromatlösung [4]). Die Bichromat-Gelatine und Monochromat-Gelatine verändert nach dem Trocknen im Dunkeln ihre Eigenschaft nicht, sie bleibt in heissem Wasser löslich. Das Kaliumtrichromat, welches man durch Eindampfen von Kaliumbichromat mit Salpetersäure oder Chromsäure erhält [5]), verhält sich wie ein Gemenge von Chromsäure und Kaliumbichromat; es ertheilt nämlich der Gelatine die Unlöslichkeit in heissem Wasser, ohne ihr das Vermögen in Wasser aufzuquellen ganz zu nehmen.

Kaliumbichromat-Gelatine hält beim Trocknen das Salz derartig vertheilt, dass es, sobald es nicht im Uebermass zugesetzt wird, als durchsichtige Schicht, ohne Krystallisationen zu bilden, eintrocknet. Wird die Grenze überschritten und zuviel Kaliumbichromat eingetragen, so krystallisirt das Salz in Dendriten aus und die Schicht ist zu photographischen Zwecken nicht mehr verwendbar. Die Bestimmung der Maximalgrenze des Bichromatgehaltes, welchen die Gelatine, ohne das Salz auskrystallisiren zu lassen, festzuhalten vermag, erscheint für die Chromatphotographie von nicht geringer Wichtigkeit, weil mitunter die Anforderung herantritt, dem Leim die grösstmögliche Menge Chromsalz einzuverleiben. Ich fand, dass nicht alle Gelatinesorten dieselbe Capacität für Kaliumbichromat haben, und zwar stehen in dieser Beziehung diejenigen Sorten, welche am meisten Wasser absorbiren, obenan, indem sie auch das meiste Chromsalz zu ertragen vermögen. Eine vergleichende Untersuchung ergab mir, dass gute Gelatine, welche das 6 bis 10fache ihres Gewichtes an kaltem Wasser aufzunehmen vermag, im Maximum ziemlich regelmässig 0·3—0·4 Theile ihres eigenen Gewichtes in trockenem Zustande ertragen kann, während mindere Sorten, welche das 3—6fache Wasserquantum

---

[1]) Phot. News. 1873, pag. 468. — Phot. Arch., Bd. 15, pag. 162.
[2]) Hünefeld, Jour. pract. Chem. Bd. 9, pag. 30.
[3]) Muspratt, Chemie Bd. 4, pag. 350.
[4]) S. u. beim Verhalten der sauren Chrombäder.
[5]) Fehling's Neues Handw. d. Chemie Bd. 2, pag. 677.

aufsaugen, im Maximum nur 0·2 Theile ihres eigenen Gewichtes aufnehmen können, ohne dass Krystallisationserscheinungen nach dem Trocknen auftreten. Manche Gelatinesorten zerfallen bei 24stündigem Weichen in Wasser von 15° C.; derlei schlechte Qualitäten ertragen nicht einmal den Zusatz von 0·2 Gewichtstheilen. Diese Angaben gelten für Chromgelatineschichten, welche auf Glasplatten aufgetragen und sodann freiwillig an der Luft bei einer Temperatur von 20—25° C. getrocknet wurden. Unter denselben Bedingungen kann man mehr Ammoniumbichromat als von dem Kaliumbichromat zusetzen, wahrscheinlich deshalb, weil das erstere viel löslicher ist als das letztere [1]) und weniger geneigt ist auszukrystallisiren. Von dem Ammoniumbichromat kann man etwa $^1/_3$—$^1/_4$ Gewichtstheile mehr als vom Kaliumbichromat der Gelatine zusetzen; ersteres verhält sich also in diesem Punkte günstiger als letzteres. Werden die auf Glasplatten aufgetragenen Chromatgelatinen bei 40—50° C. und gutem Luftzug getrocknet, so kann man der Gelatine circa das Doppelte der oben angegebenen Maximalzahl des Kaliumbichromates zusetzen, ohne ein Auskrystallisiren fürchten zu müssen; von so günstigem Einfluss ist das rasche Trocknen bei erhöhter Temperatur. Diese Eigenschaft des Ammoniumsalzes ist in den Druckverfahren, bei denen man oft möglichst viel Chromat einverleiben will, von Wichtigkeit.

Diese Verhältnisse gestalten sich ganz anders, wenn die Chromatgelatine auf Papier aufgetragen wird. Denn das Papier nimmt vermöge seiner Porosität seinerseits wieder Chromsalzlösung auf und beraubt so die Gelatine eines Theiles des Chromates; zugleich wird die Verdunstung des Wassers wesentlich beschleunigt. Soll das Gemisch von Gelatine mit Kaliumbichromat auf Papier aufgetragen werden, so kann die Menge des letzteren ungefähr 0·6—0·7 Theile des Gewichtes der ersteren ausmachen, ohne dass man die Bildung von Dendriten zu fürchten hat.

Der besseren Uebersichtlichkeit wegen will ich an dieser Stelle, dem Gang der Abhandlung vorgreifend, erwähnen, dass ich es nicht als zweckmässig fand, der trockenen Gelatine weniger als 0·1 Theile ihres Gewichtes an Kaliumbichromat zuzusetzen, weil sonst die Lichtempfindlichkeit der Chromatgelatine ungebührlich tief sinkt und nur kraftlose Bilder erhalten werden; woraus sich ergibt, dass die Grenzen, in welchen sich die vortheilhaften Mengen des Chromatzusatzes zur Gelatine bewegen, nicht eben allzudehnsam sind, dennoch aber auch das genaue Einhalten einer bestimmten Gewichtsmenge überflüssig ist.

Verhalten der Chromatgelatine gegen Wärme und Feuchtigkeit.

Das Verhalten eines Gemenges von Kaliumbichromat und Gelatine, bei Ausschluss des Tageslichtes gegen Wärme und Feuchtigkeit, gestaltet sich sehr verschieden, bei einer anscheinend geringfügigen Aenderung in den Reactionsverhältnissen. Die in diesem Abschnitte erwähnten Operationen wurden sämmtlich, wo nicht das Gegen-

[1]) Vergl. die Löslichkeitstabelle von Davanne, Bull. Soc. Franç. Phot. 1869, pag. 94. — Phot. Corr. Bd. 6, pag. 160.

theil gesagt ist, im Dunkelzimmer ausgeführt. Kaliumbichromat verändert Gelatinelösungen bei 5—10 Minuten langem Kochen im Wasserbad nicht; auch in dem hinterher getrockneten Gemenge sind noch alle Eigenschaften der ursprünglichen Gelatine erhalten. Dauert aber das Erhitzen der Lösung auf 100° C. eine oder mehrere Stunden, unter Ersatz des verdunstenden Wassers, so verliert die Flüssigkeit ihre Consistenz, sie wird dickflüssig, und erstarrt schon bei ziemlich hoher Temperatur. Lässt man die so gekochte Chromatgelatine trocknen und behandelt sie dann mit kaltem Wasser, so quillt sie wohl noch auf, wenn auch schwieriger als früher, hat aber die Löslichkeit in heissem Wasser zum grössten Theil verloren. Oft genügt schon ein 15 Minuten dauerndes Erhitzen der Chromatgelatine auf 100° C., um der Gelatine nach dem Trocknen die Löslichkeit in heissem Wasser zu nehmen. Manche Photographen wollen beobachtet haben, dass auch beim kurzen Erhitzen der Chromatgelatine bis 60—80° C. hinterher ein Unlöslichwerden der Schicht eintrete; ich kann diese Angaben nicht bestätigen. Für alle Fälle aber ist es anzurathen, das Gemenge von Gelatine mit Chromat nicht mehr und nicht länger zu erhitzen, als zur Lösung des Leimes nothwendig ist; war die Gelatine zuvor in kaltem Wasser gequollen, so reicht man ganz gut mit einer Temperatur von 40—50° C. aus. Die Ansicht, dass zuviel Kaliumbichromat die Unlöslichkeit durch sich selbst bewirken könne, glaube ich dahin richtigstellen zu müssen, dass dann die oben erwähnten Temperatureinflüsse rascher zur Geltung gelangen, sobald die Chromatlösung concentrirt ist. Je grösser der Chromatgehalt, desto schwieriger ist die Gelatine nach dem Trocknen löslich, besonders wenn die Schichten langsam trockneten. Sensibilisirte Pigmentpapiere brauchen, 24 Stunden nach dem Trocknen, etwas wärmeres Wasser (um 2—5° C.) zur Lösung, als vor dem Chromiren. Batho[1]) gibt hiefür eine Tabelle an, indem er mehrere Sorten Pigmentpapiere in dieser Richtung untersucht hatte. Nicht sensibilisirte Pigmentpapiere lösen sich bei 28—32° C., sensibilisirte bei 33—35° C. Waren andere Einflüsse, wie Licht oder reducirende Agentien, ferngehalten, so haben die oben erwähnten allgemein gehaltenen Angaben ihre Giltigkeit.

Ueber den Effect, den die verschiedenen Concentrationsgrade des Kaliumbichromats in Bezug auf die Härte, Brillanz etc. des Pigmentbildes und auf die Kornbildung der Lichtdruckplatten hervorbringen[2]), kann im Detail nur in praktischen Specialwerken abgehandelt werden.

Im Allgemeinen kann man behaupten, dass ein grösserer Procentgehalt an Chromat mehr gekörnte Schichten erzeugt, während ein geringerer Chromgehalt mehr glatte Schichten gibt. Uebrigens hat auch die Trocknungstemperatur einen grossen Einfluss auf die Kornbildung, denn niedrige Temperatur, sowie allzuhohe machen die Schicht kornlos[3]). Gewisse Zusätze, welche den Leim flüssig erhalten, wie Essigsäure, Chlorcalcium begünstigen ebenfalls die Kornbildung, welche dann leicht eintritt, auch wenn die Schichten bei niedriger Temperatur eintrocknen; Essigsäure bewirkt eine sehr feine Körnung. Dickere Schichten geben grobes

[1]) Batho, Phot. News, 1877, pag. 9.
[2]) Vergl. Martin, Emailphotogr. 1872, pag. 318.
[3]) Husnik, Gesammtgebiet des Lichtdrucks, 1877, pag. 55.

Korn. Sehr concentrirte Gelatinelösungen liefern ein sehr rauhes Druckkorn (Lichtdruck). Man nehme je nach der Qualität der Gelatine das 8—16fache Gewicht Wasser[1]. Aeltere Platten geben ein feineres Korn als frische. Werden zwei Platten bei derselben Temperatur getrocknet, die eine bei mehr Luftzutritt, die andere bei weniger, so ist die erstere grobkörniger. Sonnenlicht (beim Exponiren) gibt feineres Korn als zerstreutes[2].

Was die Pigmentpapiere anbelangt, so lässt sich im Allgemeinen nur sagen, dass verdünntere Chrombäder brillantere Copien geben als concentrirte, dass die auf schwachen Chrombädern sensibilisirten Pigmentpapiere im Allgemeinen härtere Abdrücke geben, als die auf concentrirten präparirten. Man kann daraus Vortheil ziehen, indem man dünne oder flaue Negative auf Papiere copirt, welche auf einer schwächeren (etwa 1—2%) Kaliumbichromatlösung sensibilisirt waren, — dichte Negative auf ein mittelst stärkerer (5—6%) Lösung präparirtes Papier copirt. Zu schwache Bäder geben keine Halbtöne, zu starke Netzbildung[3]. Vergl. übrigens über die verschiedene Concentration der Chrombäder im Sommer und Winter pag. 25.

Zu Beginn der Chromatphotographie wurde die Mischung von Kaliumbichromat und Gelatine bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln aufbewahrt, von Rousseau und Masson[4], für sehr lange Zeit haltbar gehalten. Dies ist leider nicht der Fall. Man braucht die Chromatgelatine gar nicht zu erhitzen, um sie unlöslich zu machen. Es genügt, Chromatgelatine bei gewöhnlicher Temperatur in feuchtem, gelatinirtem Zustand einige Tage liegen zu lassen, um ihr die Löslichkeit in heissem Wasser zu nehmen. Schon bei 12 stündigem Feuchtbleiben ist die Zersetzung merklich. Sensibilisirte Pigmentpapiere, welche so lange feucht bleiben, geben schlechte Bilder. Bei Lichtdruckplatten kommt die Erscheinung des Unlöslichwerdens viel später zur Geltung, weil die Schichten ihr Aufquellungsvermögen nicht in demselben Masse verlieren, wie ihre Löslichkeit in heissem Wasser. In der Photogalvanographie und allen jenen photographischen Processen, bei welchen die völlige Löslichkeit der nicht belichteten Gelatinepartien verlangt wird, stören die Unlöslichkeitserscheinungen viel mehr als im Lichtdruck, wo nur die Quellbarkeit gewahrt sein muss. Eine photogalvanographische Platte soll nicht über 24 Stunden feucht bleiben[5]. Chromirte Pigmentpapiere, welche lange Zeit zum Trocknen brauchen (bei feuchtem Wetter), entwickeln sich schwer und das Resultat ist nicht so klar und brillant, wie wenn das Papier rasch getrocknet wurde. Pigmentpapier soll nicht über 6—8 Stunden zum Trocknen brauchen[6]. Dies ist ein Fingerzeig für den Photographen, seine Chromatgelatine rasch zu trocknen, andererseits aber bei nicht zu hoher Temperatur, denn langes Erhitzen der in Wasser geschmolzenen Gelatine bewirkt gleichfalls Unlöslichkeit. (Vergl. pag 13.)

---

[1]) Lemling, Phot. Corr. Bd. 14, pag. 195.
[2]) Vergl. über Kornbildung pag. 16, 33, 35. 52.
[3]) Lambert, Phot. News, 1877, pag. 86.
[4]) Dingl., Polyt. Jour. Bd. 140, pag. 50. — Martin, Emailphotogr. 1872, pag. 137.
[5]) Woodbury, Phot. Corr. Bd. 7, pag. 212.
[6]) Braun, Phot. News, 1877, pag. 127. Bei etwa 10—20° C.

Lufttrockene Chromatgelatine ist dem Unlöslichwerden durch langes Liegen im Dunklen bei gewöhnlicher Temperatur weit weniger ausgesetzt, als jene in gelatinöser Form; aber auch sie wird im Mittel in circa 8 Tagen unlöslich; oft schon am 2., 3. oder 4. Tage, mitunter erst nach mehreren Wochen, ja unter günstigen Umständen sind chromirte Pigmentpapiere noch nach Monaten verwendbar[1]), wenn sie auch an Qualität verlieren. Im Allgemeinen verwendet man sensibilisirte Pigmentpapiere, am liebsten 1 bis 3 Tage nach ihrer Präparation, weil man dann mit grosser Sicherheit annehmen kann, dass dieselben sich noch nicht verändert haben. (Vergl. pag. 22 und 26.) Bei kühlem Wetter hält sich das sensibilisirte Pigmentpapier etwa doppelt so lang als bei heissem; desgleichen sind die auf einem schwachen Chrombad sensibilisirten Papiere haltbarer, als die auf einem starken.

Interessant ist Audra's[2]) Beobachtung, dass chromirte Gelatineschichten (Kohlepapiere) nach zweijähriger Aufbewahrung im Finstern, gänzlich unlöslich geworden waren, so dass selbst kochendes Wasser die Schicht nicht mehr auflösen konnte.

Den Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Haltbarkeit der Chromatgelatine studirte ich näher. Mit Chromatgelatine überzogene Papiere (Pigmentpapiere) halten sich unter einem Exsiccator über Chlorcalcium im Finstern aufbewahrt länger unzersetzt, als an gewöhnlicher Zimmerluft; nach etwa 8 Tagen wird der Unterschied deutlich bemerkbar, wenn man versucht ein Bild damit zu erzeugen. Das im Exsiccator aufbewahrte Papier ist in heissem Wasser viel leichter löslich, als das an der Luft aufbewahrte; letzteres neigt sich mehr zur Schleierbildung. Wird ein solches Chromatgelatine-Papier in einem Exsiccator aufbewahrt, dessen Boden mit Wasser bedeckt und in welchem die Luft folglich mit Wasserdämpfen gesättigt ist, so wird es doppelt so schnell unlöslich, als an der Luft; nach 8 Tagen sind jene Schichten im Wasser fast ganz unlöslich. Die chromirten Gelatineschichten sind also in einer möglichst trockenen Atmosphäre aufzubewahren, wenn man sie möglichst lang in einem brauchbaren Zustand erhalten will. Ausserdem geben chromirte Pigmentpapiere, welche in einer trockenen Atmosphäre getrocknet wurden, klarere und reinere Abdrücke, als solche in einer weniger trockenen. Diese Beobachtung Liesegangs[3]) ist ganz richtig. In Amerika macht nach Vogel[4]) die feuchte Seeluft dem Pigmentdruck grosse Schwierigkeiten, indem die Papiere sehr leicht unlöslich werden. Dasselbe gilt nach einer Privatmittheilung Leipolds auch von Portugal und England.

Geringer Chromgehalt macht die Chromatgelatine haltbarer, mit steigendem Chromgehalt nimmt die Neigung, im Dunklen unlöslich zu werden, zu. Dass bei höherer Temperatur das freiwillige Unlöslichwerden der feuchten Chromatgelatine rascher erfolgt als bei niederer, wurde schon oben erwähnt.

---

[1]) Krüger, Phot. Mitth. Bd. 13, pag. 296. — Despaquis, Phot. Arch. Bd. 10, pag. 27 und ibid. Bd. 9, pag. 140.

[2]) Bull. Soc. Franç. Phot. 1872, pag. 71.

[3]) Phot. Arch. Bd. 15, pag. 146.

[4]) Phot. Corr. Bd. 13, pag. 239.

Das lufttrockene Gemenge von Gelatine mit Kaliumbichromat wird beim längeren Erhitzen auf 100° C. in heissem Wasser unlöslich; erst nach mehrstündigem Erhitzen tritt diese Erscheinung deutlich hervor, jedoch ist auch in kürzerer Zeit die Zersetzung schon weit genug vorgeschritten, um den photographischen Chromatprocess in seinem regelmässigen Verlauf zu stören. Bei 150° C. wird die Chromatgelatine in wenigen Minuten unlöslich.

Diese Angaben gelten für chondrin- wie glutinreiche Gelatinesorten. Die chondrinreichen neigen sich aber mehr, die Unlöslichkeitserscheinungen zu zeigen, als die letzteren, sowohl beim Erhitzen als beim langen Liegen bei gewöhnlicher Temperatur.

Die Angaben der praktischen Photographen lauten auch in demselben Sinne. Bei dem Bestreben, die lichtempfindlichen Chromatgelatineschichten auf eine solche Weise zu trocknen, dass sie ihre ursprüngliche Löslichkeit behalten — was besonders in der Photogalvanographie und im Pigmentdruck nothwendig ist — darf gegen die oben erwähnten Thatsachen nicht verstossen werden. Swan[1]), Liesegang[2]), Vogel[3]), Monckhoven[4]), Woodbury[5]), Boivin[6]), Liébert[7]), Vidal[8]) warnen vor dem langsamen Trocknen der Chromatgelatine, welches Unlöslichkeit bewirkt; auch andere Autoren empfehlen ein rasches Trocknen, damit die Gallerte nicht lange Zeit in feuchtem Zustande sich selbst überlassen bleibt[9]). Das rasche Trocknen der Schicht ist also nothwendig, wenn die Löslichkeit in heissem Wasser bewahrt bleiben soll. (Vergl. oben.) Meist genügt es, die mit Chromatgelatinen überzogenen Glasplatten oder Papiere frei in einem Dunkelzimmer oder in einem gut ventilirten lichtdichten Kasten aufzuhängen. Dass die Zeit des Trocknens dabei hauptsächlich von dem Wassergehalt der Luft abhängt, ist begreiflich. Ist der Dunstdruck gering und die Luft von dem Sättigungsgrade weit entfernt, so trocknet die Gelatine rasch; wenn nicht, so bleibt sie lange feucht. Um positive Anhaltspunkte über den Einfluss der Luftfeuchtigkeit zu gewinnen, machte ich längere Beobachtungen an einem im Trocknungsraum aufgestellten August'schen Psychrometer, welches bekanntlich aus zwei in Zehntel-Grade getheilten Thermometern besteht, wovon die eine Kugel feucht, die andere trocken ist[10]). Aus der Temperaturdifferenz, welche beide zeigen, ist man im Stande die absolute Feuchtigkeit, d. h. den jeweiligen Dunstdruck des Wassers, sowie die relative Feuchtigkeit, welche angibt, wie viel Procente des Maximalgehaltes an Wasserdampf die Luft für die bestehende Temperatur enthält, zu berechnen[11]).

---

1) Phot. Corr. Bd. 9, pag. 28.
2) Phot. Corr. Bd. 5, pag. 89; Arch. Bd. 17, pag. 8.
3) Pigmentverfahren. 2. Aufl.
4) Kohlephotographie, 1876, pag. 29.
5) Phot. Corr. Bd. 7, pag. 212.
6) Phot. Corr. Bd. 12, pag. 49.
7) Phot. au Charbon, 1877, pag. 23.
8) Phot. au charbon, Vidal, 1877, pag. 5.
9) Phot. Arch. Bd. 9, pag. 28.
10) Pogg. Annal. Bd. 5, pag. 69 und 335; Bd. 14, pag. 137.
11) Sehr bequem ist die Rechnung nach den Suhle'schen Tabellen, die in vortheilhafter Bearbeitung in Jelinek's „Anleitung zur Anstellung meteorologischer Beobachtungen" Wien, 1869, erschienen sind, zu führen.

Je geringer die relative Feuchtigkeit der Luft, desto rascher die Verdunstung. Ist jene sehr gross, so ist ein Trocknen von Chromatgelatinen an der Luft oft nicht räthlich, weil man von vorne herein durch Psychrometer-Beobachtungen wissen kann, dass das Trocknen zu langsam erfolgen würde. Ich fand, dass die Lufttemperatur des Trockenzimmers nicht tiefer als etwa 20—25° C. sinken[1]) und die Differenz des trockenen und feuchten Thermometers nicht weniger als 5—6° C. betragen soll. Die relative Feuchtigkeit beträgt dann etwa 45—55 Proc. und der Dunstdruck 8·0—15·7 Mm. Weil im Winter der absolute Feuchtigkeitsgehalt in Folge der niedrigen Temperatur der atmosphärischen Luft sehr gering, eben deswegen die durch Heizen des Zimmers erwärmte trockene Luft relativ viel trockener ist und die Verdunstung mehr beschleunigt, als für gewöhnlich eine gleich warme Sommerluft, so ergibt sich, dass das Trocknen der Gelatineschichten im Zimmer viel günstiger im Winter als im Sommer durchzuführen ist; was auf den ersten Blick etwas sonderbar erscheint, aber ganz richtig ist. Die Anwendung und Beobachtung eines Feuchtigkeitsmessers im Trockenzimmer erscheint nach dem Gesagten nicht als ein überflüssiger Ballast, wenn auch das übrigens ganz einfache Berechnen des Feuchtigkeitsgehaltes anfänglich einige Unbequemlichkeit verursacht. In unserem Trockenzimmer ist permanent ein August'sches Psychrometer aufgestellt und in Verwendung. — Bequemer, aber viel ungenauer, jedoch für die Praxis ausreichend, sind Haarhygrometer, über welche man sich besonders bei Kämtz[2]) oder Schübler[3]) informiren kann. Ein solches Haarhygrometer soll im Trockenzimmer nicht mehr als 60—70° zeigen.

Ich habe erwähnt, dass unter gewissen atmosphärischen Verhältnissen das erforderliche rasche Trocknen der Chromatgelatine an der Luft geschehen kann. Ist der Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre ungünstig und kann man nicht wie im Winter durch Heizen erfolgreich nachhelfen, so muss man sich künstlicher Mittel bedienen; im Sommer nach dem Obigen weit häufiger, als im Winter. Man wird dann der Luft die Feuchtigkeit durch chemische Mittel entziehen. Als solches ist besonders Chlorcalcium empfehlenswerth und deshalb auch von Swan[4]), Scamoni[5]), Woodbury[6]), Despaquis[7]) zum Trocknen von Chromatgelatine verwendet worden, indem man dieselbe in wohlverschlossene Gefässe brachte, auf deren Boden Chlorcalcium ausgestreut war. Ist das Salz mit der Zeit durch Anziehen von Feuchtigkeit zerflossen, so kann man es durch Eindampfen und Erhitzen immer wieder regeneriren, wodurch es Vortheile bietet gegenüber der sonst als Trockenmittel ebenso wirksamen Schwefelsäure[8]), welche zu demselben Zwecke in der Photographie

[1]) Diese Temperaturangabe gilt besonders für Lichtdruck- und photogalvanographische Platten. Pigmentpapiere trocknen an und für sich leicht und es ist mit Vortheil eine Temperatur von 15° C. zu benützen. (Vergl. pag. 4.)

[2]) Vorlesungen über Meteorologie, 1840, pag. 100.

[3]) Grundsätze der Meteorologie, 1849, pag. 59.

[4]) Phot. Corr. Bd. 5, pag. 45.

[5]) Handbuch d. Heliographie, 1872, pag. 77.

[6]) Phot. Corr. Bd. 3, pag. 13; später Arch. Bd. 16, pag. 159.

[7]) Phot. Arch. Bd. 7, pag. 244.

[8]) Zu vielen Zwecken bleibt sie verwendbar, auch wenn sie viel Wasser angezogen hat.

vorgeschlagen wurde[1]). Die Gelatine trocknet auf diese Weise rasch, dickere Schichten in etwa 24 Stunden, ohne ihre Löslichkeit in heissem Wasser zu verlieren. Swan[2]) beobachtete wohl auch beim Trocknen der Chromatgelatine über Chlorcalcium zeitweilig ein Unlöslichwerden; diese Erscheinung dürfte aber sehr vereinzelt dastehen, ich habe sie nie beobachtet, vorausgesetzt, dass die Schichten nicht allzulange feucht blieben. — Der Vorschlag[3]), gebrannten Kalk zum Trocknen zu nehmen, ist wegen der langsamen Wirkung dieses Mittels nicht zu empfehlen.

Diese künstlichen Trocknungsmittel werden fast ausschliesslich für dickere (meist auf Glas aufgetragene) Chromatgelatineschichten, wie Photoreliefdruck- und namentlich photogalvanographische Platten benützt. Lichtdruckplatten werden wegen des nöthigen Kornes mit Vortheil bei erhöhter Temperatur getrocknet. Pigmentpapiere, welche durch Schwimmenlassen auf Kaliumbichromatlösung sensibilisirt werden, trocknen, frei an die Luft gehängt, sehr rasch, so dass man das in früherer Zeit[4]) empfohlene Trocknen derselben mittelst Chlorcalcium entbehren kann.

Anstatt die Luft bei gewöhnlicher Temperatur entwässert wirken zu lassen und dadurch das Trocknen zu beschleunigen, kann man die Temperatur in einem besonderen Trockenofen ziemlich stark erhöhen. Dies ist ein sehr gebräuchliches Mittel, weil es weniger kostspielig als Chlorcalcium ist. In manchen Fällen ist es nicht zulässig, die Temperatur über den Schmelzpunkt der gequollenen Gelatine zu erhöhen (z. B. bei Pigmentpapieren, von denen der Leim abfliessen würde); in anderen Fällen (Lichtdruck etc.) kann man ohne Nachtheil bis zum Schmelzen der Gallerte erhitzen und dies so lange fortsetzen, bis die Schicht ganz trocken ist. Auch hier darf die Temperatur nicht zu hoch gegriffen werden, weil ja die Chromatgelatine meistens stundenlang derselben ausgesetzt bleibt, bis sie trocknet.

Die Temperatur im Trockenofen soll nicht höher als 60° C. steigen. Auch hier muss ich hervorheben, dass solche Chromatgelatine, welche beim Bildentwicklungsprocess ihre Löslichkeit in heissem Wasser ganz bewahren muss, eine sorgfältigere Behandlung und niedrigere Temperatur beim Trocknen erheischt, etwa 40° C.; Lichtdruckplatten können eventuell auch bei 70° C. getrocknet werden[5]). Um sicher zu gehen, suche man die Temperatur des Trockenofens zwischen 50° und 60° C. zu erhalten; die Schichten brauchen dann 3—10 Stunden, um ganz zu trocknen. Bei 25—30° C. sind etwa 16—24 Stunden nothwendig; bei 70° C. ist man in 1—2 Stunden fertig; natürlich variire diese Zahlen sehr mit der Dicke der auf den Glasplatten aufgetragenen Schichten. Bemerkenswerth ist, dass die Gelatineschichten beim raschen Trocknen sehr widerstandsfähig gegen mechanischen Druck sind, langn

---

[1]) Leth, Phot. Corr. Bd. 8, pag. 182; Despaquis, Phot. Arch. Bd. 7, pag. 244; Werden, Phot. Arch. Bd. 12, pag. 186.

[2]) Phot. Mitth. Bd. 4, pag. 207.

[3]) Swan, Phot. Arch. Bd. 8, pag. 45.

[4]) Swan, Phot. Arch. Bd. 8, pag. 45 und 246.

[5]) Die Chromleimschicht für photogalvanographische Platten ist bekanntlich dicker als jene für Lichtdruck und soll erstere (nach Leipold) stets bei erhöhter Temperatur getrocknet werden. Bei zu grosser Wärme bilden sich mit Leichtigkeit Zonen.

sam getrocknete Platten sind mürber[1]); bei zu raschem Trocknen bilden sich Zonen, die beim späteren Drucken der Bilder sich zeigen[2]). Die rasch getrockneten Schichten besitzen eine matte Oberfläche, während die langsam getrockneten glänzend sind. (Vergl. pag. 69.)

Die Angaben der Photographen zeigen in diesem Punkte eine ziemliche Uebereinstimmung. Scamoni[3]) trocknet seine heliographischen Platten und Vidal[4]) die Lichtdruckplatten bei 30—31° C.; Abney[5]) die Heliotypschichten bei 24° C.; Pretsch[6]) die photogalvanographischen Platten bei 36° C.; Geymet[7]) bei 40—60° C.; Courten[8]) die Lichtdruckplatten bei 55—65° C. — Genauere Angaben für Lichtdruckplatten machte Husnik[9]), welcher sagt, bei einer Temperatur von 35—38° C. erhalten die Lichtdruckplatten kein genügendes Korn, am besten sei eine Temperatur von 55° C.; 65° C. ist schon zu hoch; die Schicht wird dann leicht unlöslich[10]). Auch Albert[11]), Markl[12]) und Voigt[13]) troknen ihre Lichtdruckplatten bei 50° C. Die von Reich[14]) angegebene Trocknungstemperatur von 75° C. und Tower's[15]) Angabe, bei 100° C. die Lichtdruckplatten zu trocknen, ist entschieden zu hoch gegriffen; die Chromatgelatine wird dadurch leicht partiell unlöslich.

Im Bestreben, rasch zu trocknen, darf man nicht zu hohe Temparaturen wählen. Rasches Trocknen und niedrige Temperatur sind die zu erfüllenden Bedingungen, welchen man sich fügen muss. Weil die eine Anforderung die andere einschränkt, muss man sich in ziemlich engen Grenzen bewegen, welche man ungestraft nicht überschreiten darf.

Verhalten der Chromatgelatine gegen Licht.

Ein Gemenge von Kaliumbichromat und Gelatine verhält sich gegen Licht verschieden, je nachdem es in wässeriger Lösung oder in getrocknetem Zustand diesem ausgesetzt wird. Die wässerige Lösung des Leimes und Kaliumbichromates wird erst nach tagelanger Belichtung gebräunt; nach und nach bräunt sich die Mischung ohne ein Gas zu entwickeln. Die Wirkung geht sehr langsam vor sich. Auch auf eine erstarrte Chromatgelatine wirkt das Licht sehr langsam; jedoch ist das gelatinirte Gemenge schon merklich empfindlicher als die Lösung.

---

[1]) Werden, Phot. Arch. Bd. 12, pag. 185; Leth, Phot. Corr. Bd. 9, pag. 182.

[2]) Geymet, Phot. Arch. Bd. 14, pag. 112.

[3]) Handb. d. Heliographie, 1872, pag. 33. Derselbe trocknet seine Lichtdruckplatten bei 45—56° C. uud seine gelatinirten Negative zum Abziehen bei 24—30° C.

[4]) Phot. au Charbon, Vidal, 1877 pag. 81.

[5]) Phot. Arch. Bd. 17, pag. 54.

[6]) Phot. Corr. Bd. 11, pag. 153.

[7]) Phot. Arch. Bd. 14, pag. 113.

[8]) Phot. Mitth. Bd. 14, pag. 61.

[9]) Gesammtgebiet des Lichtdrucks, 1877, pag. 55.

[10]) Lemling, Phot. Corr. Bd. 14, pag. 193.

[11]) Markl, Phototypie, 1870, pag. 30.

[12]) Phototypie, 1870, pag. 39.

[13]) Phot. Monatsblätter, Frankfurt, Bd. 1, pag. 47.

[14]) Phot. Corr. Bd. 10, pag. 122.

[15]) Dingl., Polyt. Jour. Bd. 206, pag. 203.

Ja Woodbury exponirte sogar anfänglich solche noch feuchte Chromatschichten zur Erzeugung von Druckplatten [1]), aber die geringe Lichtempfindlichkeit derselben bewog ihn in späterer Zeit die Schichten zuerst trocknen zu lassen und dann erst zu belichten [2]).

Aeusserlich sichtlich ist die Lichtwirkung noch lange nicht, auch wenn sie schon eingetreten ist. Ueberzieht man eine Glasplatte mit Chromatgelatine und belichtet sie nach dem Erstarren stundenlang in der Sonne, so sind die belichteten Stellen in warmem Wasser unlöslich geworden. Nach längerer Dauer bräunt das Licht das Gemenge und dann ist die Unlöslichkeit noch grösser geworden. Rodrigues [3]) arbeitet mit der Chromatgelatine, so lange sie noch flüssig ist, am Tageslicht und bringt die empfindlichen photolithographischen Papiere erst nach dem Gestehen in die Dunkelkammer.

Vidal [4]), Liesegang [5]), Gentile [6]), Braun [7]), Lambert [8]) chromiren die Pigmentpapiere ohne Schaden am Tageslicht (etwas gedämpft) und erst beim Trocknen, wobei die Empfindlichkeit bedeutend wächst, schliessen sie sorgfältig chemisch wirksames Licht aus.

Unvergleichlich rascher bräunen sich lufttrockene Bichromatgelatinen. Wenige Minuten dem hellen Tageslicht ausgesetzt, sind sie braun geworden, und bei fortgesetzter Lichtwirkung werden sie braunschwarz. Digerirt man belichtete Chromatgelatine mit Wasser von 15—20° C., so wird viel unzersetztes Kaliumbichromat ausgezogen. War die Belichtungszeit nur kurz, so quillt sie beim langen Wässern langsam auf und wird fast farblos; war sie länger, so quillt sie im kalten Wasser nicht mehr auf und bleibt schwach bräunlich. Heisses Wasser löst nur die unzersetze Gelatine, bringt aber die belichtete etwas zum Quellen und löst sie partiell. Nach noch längerem Exponiren ist die Chromatgelatine gegen heisses und kaltes Wasser indifferent geworden [9]).

Ueber die Dauer der Lichtwirkung zur Erzeugung eines photographischen Bildes glaube ich an diesem Orte wenig sprechen zu müssen; diese Verhältnisse variiren sehr je nach dem Ziele und dem Wesen der einzelnen Methoden.

Allgemein giltig aber ist, dass das Licht um so rascher wirkt, je mehr Chromat die Gelatine enthält. Eine Chromatgelatineschicht, welche auf 100 Theile Gelatine 10 Theile Kaliumbichromat enthält, muss fast doppelt so lang belichtet werden, um unter einer sehr allmälig verlaufenden Photometerscala denselben Grad des Bildes zu zeigen, als eine Chromatgelatine, welche 30 Theile Chromat enthält. Pigmentpapiere verhalten sich ähnlich; ein mit einer 2percentigen Kaliumbichromatlösung sensibilisirtes Papier musste ich fast doppelt so lang

[1]) Phot. Corr. Bd. 3, pag. 74.
[2]) Phot. Corr. Bd. 4, pag. 14.
[3]) La section photographique et artistique 1878, pag. 37.
[4]) Photogr. au charbon 1877, pag. 4.
[5]) Notes photographiques. Paris 1878, pag. 59.
[6]) Photogr. News 1877, pag. 209.
[7]) Phot. News 1877, pag. 125.
[8]) Phot. News 1877, pag. 85.
[9]) Ueber diese Verhältnisse vergl. u. pag. 36.

exponiren, als ein mit einer 4 % präparirtes. Nach Monckhoven[1]) verlangt ein auf einer 1/2 % Chromatlösung sensibilisirtes Pigmentpapier eine dreimal längere Exposition, als ein auf einer 3 % Lösung chromirtes. Nach Vidal[2]) muss ein auf einem 5 % Chrombad sensibilisirtes Pigmentpapier etwa dreimal länger belichtet werden, als ein auf einem 6percentigen. Nach Liesegang[3]) braucht ein auf einem 5percentigen Bad chromirtes Papier eine Belichtung von 2 Photometer-Einheiten, wenn ein auf einem 2percentigen präparirtes eine solche von 3 Einheiten erfordert.

Auf die hohe Lichtempfindlichkeit des Gemisches von Kaliumbichromat mit organischen Substanzen gegenüber dem Chlorsilberpapier machte zuerst Fontaine[4]) aufmerksam. Dieselbe wurde früher von manchen Seiten ins Ungeheuerliche übertrieben, auch die Angabe Geymet's[5]), man solle die trockene Chromatgelatine nicht dem Gaslicht, sondern nur Kerzenlicht aussetzen, halte ich für übertriebene Aengstlichkeit. Ein mit Kaliumbichromat sensibilisirtes Pigmentpapier ist mindestens ebenso empfindlich wie Chlorsilberpapier. Im Allgemeinen ist letzteres etwa dreimal länger als ersteres zu belichten. Die Beobachtung, dass Pigmentpapiere nur ein Drittel bis ein Viertel der Zeit wie Chlorsilberpapier exponirt zu werden brauchen, benützt Boivin[6]) sogar als eventuelles Bestimmungsmittel für die Copirdauer der Kohlebilder, im Falle man ein Photometer nicht zur Hand hat. Die Angaben der Autoren differiren nicht beträchtlich. Liesegang[7]) sagt, das Kohlepapier sei oft doppelt so empfindlich wie gesilbertes Albuminpapier, d. h. ein Eiweissbild muss bis zum zwölften Photometergrad copirt werden, ein Pigmentbild nur bis zum sechsten Grad; oft ist es dreimal empfindlicher[8]). Nach Jeanrenaud[9]), Edwards[10]) und Brebisson[11]) ist die Chromatgelatine viermal empfindlicher als Chlorsilberpapier, nach anderen Angaben sogar fünfmal[12]), nach Davanne[13]) etwa fünf- bis sechsmal, nach Swan[14]) und Vogel[15]) ungefähr dreimal empfindlicher als dieses; nach Baden-Pritschard[16]) braucht ein Silberpapier 12 Photometergrade zum Copiren, während ein Pigmentpapier nur 6 Grade braucht; auf diese Verhältnisse ist die Qualität des Pigmentpapieres natürlich von grossem Einflusse. Die Empfindlichkeit variirt bei verschiedenen Papieren mitunter ums Doppelte. Die Braun'schen Pigmentpapiere sind z. B. etwas unempfindlicher als

---

[1]) Phot. Arch. Bd. 17, pag. 70.
[2]) Phot. Monatsblätter. Bd. 2, pag. 363.
[3]) Phot. Arch. Bd. 13, pag. 164.
[4]) Bollmann, Darstellung der Kohlebilder, 1862, pag. 38.
[5]) Photolithographie traits et demi-teintes. Paris, 1873, pag. 113.
[6]) Phot. Corr. Bd. 12, pag. 128.
[7]) Phot. Arch. Bd. 13, pag. 161.
[8]) Phot. Arch. Bd. 17, pag. 18.
[9]) Phot. Arch. Bd. 9, pag. 67.
[10]) Phot. Arch. Bd. 10, pag. 10.
[11]) Horn, Phot. Jour. Bd. 11, pag. 79.
[12]) Phot. Arch. Bd. 7, pag. 270. — Rowell, Phot. Arch. Bd. 8, pag. 289.
[13]) Progrès de la photogr. Paris. 1877, pag. 119.
[14]) Phot. Arch. Bd. 8, pag. 246.
[15]) Pigmentverfahren, 1877, pag. 7.
[16]) Phot. News. 1872, pag. 91.

jene der Autotype Company[1]. Auf die Empfindlichkeit der Pigmentpapiere hat auch der Gehalt der Gelatine an Farbstoff einen bedeutenden Einfluss. Papiere, welche wenig Pigment enthalten, erfordern etwa eine doppelt so lange Exposition, wie pigmentreiche[2].

Die jedesmalige Dauer der Exposition der Chromatgelatine in der Sonne und im Schatten ist natürlich verschieden. Diese Frage zog meine Aufmerksamkeit auf sich, weil ich beobachtete, dass Lichtdruckplatten an einem wolkenlosen Junitage in der Sonne nur etwa ein Viertel von der Zeit, welche im Schatten nöthig ist, exponirt werden müssen. Als ich von der damals fixirten Zahl im November Gebrauch machen wollte, fand ich, dass in der Sonne die Bilder bei ein Viertel der Expositionszeit im Schatten noch nicht in allen Details erschienen waren und ich in der Sonne etwa die Hälfte der im Schatten nothwendigen Zeit copiren musste. Die Photographen geben an, dass man im Schatten etwa drei- bis viermal länger als in der Sonne belichten muss. Husnik[3] exponirt seine Lichtdruckplatten in der Sonne $^1/_4$ Stunde, im Schatten $^3/_4$ Stunden; Geymet[4] seine Chromplatten zum Einstaubverfahren in der Sonne 2, im Schatten 5—6 Minuten, und belichtet die photolithographischen Papiere in der Sonne $^1/_4$ Minute, im Schatten 10 bis 15 Minuten[5]; Geymet und Alker[6] belichten Chromatgelatine für Photogalvanographie in der Sonne $^1/_2$—1 Stunde, im Schatten 2 bis 4 Stunden, dagegen Chromatgummi für Emailphotographie in der Sonne 20—30 Secunden, im zerstreuten Tageslicht 3—5 Minuten (heiterer Himmel, Mittags)[7]; Lallemand[8] Pigmentbilder in der Sonne 1 Minute, im Schatten 5 Minuten; Despaquis[9] die Gummieinstaubplatten in der Sonne 30—40 Secunden, im Schatten 3—15 Minuten; Waterhouse[10] die photolithographischen Chrompapiere in der Sonne $^1/_2$—1 Minute, im Schatten 10 Minuten; Woodbury[11] die Gelatineplatten zur Photogalvanographie in der Sonne $^1/_2$—1 Stunde, im Schatten 2—4 Stunden. Rodrigues[12] im Schatten dreimal länger als in der Sonne, in welcher er die Chromatgelatine 5—12 Minuten belichtet.

Auf die Verschiedenartigkeit der Expositionszeit, je nach den Tages- und Jahreszeiten und die Beschaffenheit der Negative machte Laurent[13] nachdrücklich aufmerksam.

Um sichere Anhaltspunkte zu gewinnen, verglich ich die chemischen Lichtintensitäten in den verschiedenen Jahreszeiten in der Sonne und

---

[1] Düby, Phot. Wochenbl. Nov. 1877. Vergleiche auch Vogel, Phot. Mitth. Bd. 12, pag. 257 und Siegwart, Phot. Arch. Bd. 9, pag. 158.

[2] Edwards, Phot. Arch. Bd. 10, pag. 195. — Im Mittel setzt man der Pigmentgelatine 10 Proc. ihres Gewichtes an Tusch oder anderen Farbstoffen zu.

[3] Phot. Corr. Bd. 12, pag. 193.

[4] Phot. Arch. Bd. 13, pag. 254.

[5] Phot. Arch. Bd. 14, pag. 153.

[6] Phot. Arch. Bd. 11, pag. 255.

[7] Geymet und Alker, Emaux photographiques, Paris, pag. 33.

[8] Phot. Arch. Bd. 8, pag. 348.

[9] Phot. Arch. Bd. 9, pag. 254.

[10] Phot. Arch. Bd. 9, pag. 254.

[11] Phot. Arch. Bd. 11, pag. 255.

[12] La section photograghique. 1877, pag. 37.

[13] Bull. Soc. Franç. Phot. 1876, pag. 132.

im Schatten, welche Daten für Wien und alle Orte derselben geographischen Breite Holetschek[1]) mit unübertroffener Umsicht und Genauigkeit berechnet hat. In diesen Tabellen finden wir, dass man im Juni Mittags in der Sonne nur ein Viertel von der im Schatten nöthigen Expositionszeit zu belichten braucht; um 8 Uhr Früh oder 4 Uhr Abends muss man in der Sonne etwa die Hälfte der Zeit exponiren. Im Jänner ist die Expositionszeit in der Sonne etwas mehr als die Hälfte der im Schatten nöthigen; um 10 Uhr Vor- und 2 Uhr Nachmittags muss man in der Sonne fast eben so lang als im Schatten belichten, so sehr ist die chemische Wirkung des directen Sonnenlichtes in diesen Monaten geschwächt.

Aus den Holetschek'schen Lichtintensitätstabellen ergeben sich folgende interessante Thatsachen: In den Monaten November, December, Jänner und Februar muss man im Schatten 1·5mal bis 2 mal so lange, als in der Sonne, im März und April dreimal, im Mai, Juni, Juli und August etwa viermal und im September und October zwei- bis dreimal so lange exponiren. Diese Zahlen erklären meine obigen auffallenden Beobachtungen in Bezug auf die Belichtungsdauer im Juni und October. Es ist jedenfalls sehr interessant und erfreulich, wie der Astronom und Physiker ohne alle Rücksichtnahme auf die photographischen Erfahrungen die in der Praxis als richtig anerkannten Expositionszeiten a priori bestimmte, und umgekehrt ist dies eine schöne Bestätigung für die Genauigkeit der experimentellen, empirischen Untersuchungen. Mittelst dieser berechneten Zahlen kann man die oben citirten etwas schwankenden Angaben leicht rectificiren.

Beiläufig erwähne ich noch, dass das elektrische Licht nur etwa ein Viertel der Wirksamkeit des Sonnenlichtes hat[2]); das von 40—50 grossen Bunsen'schen Elementen erzeugte Licht ist 4 bis 5mal geringer, als das der unbewölkten Sonne.[3]) Die Anwendung des elektrischen Lichtes geschieht durch Rodrigues[4]) in Lissabon in ausgedehntem Masse für die Belichtung der Chromatgelatine in der Photolithographie und Heliographie, durch Winter in Wien zu Vergrösserungen, durch Vanderweyde[5]) zu Portraitaufnahmen. Zu derlei Zwecken eignet sich besonders die Gramme'sche oder Siemens'sche electro-magnetische Maschine.

Magnesiumlicht ist viel schwächer. Nach Bunsens Bestimmungen ist die photochemische Intensität des durch Verbrennung von 1 Decigramm Magnesium per Minute erhaltenen Lichtes etwa 36mal schwächer, als die des Sonnenlichtes. Es lässt sich aber jene durch Mitverbrennen von Zinkdraht um ein Drittheil steigern[6]). Magnesiumlicht wurde in der Vergrösserungsphotographie (mit zwei Minuten Exposition) benützt[7]).

---

[1]) Phot. Corr. Bd. 14, pag. 61.
[2]) Woodbury, Phot. Corr. Bd. 7, pag. 212.
[3]) Benecke, die Photogr. als Hilfsmittel mikroskop. Forschungen. 1868. pag. 39.
[4]) La section photographique et artistique, Lisbonne, 1877, pag. 21.
[5]) Photogr. Wochenschrift von Düby. 4. Bd., pag. 22.
[6]) Benecke, die Photogr. als Hilfsmittel, 1868, pag. 39.
[7]) Phot. News, 1873, pag. 68. — Vergl. auch Phipson, Horn's Phot. Jour. Bd. 23, pag. 57; Brothers, ibid. Bd. 21, pag 25 und Phot. Arch. Bd. 10, pag. 264.

Diese Ausführungen über die Wechselbeziehungen der Expositionszeiten im Sonnenlicht und im zerstreuten Tageslicht haben nichts gemein mit der Erscheinung, dass man auf Pigmentpapier in der Sonne verhältnissmässig länger copiren muss als im Schatten, dass man z. B. in der Sonne ein Negativ bis zum fünften Photometergrad copiren muss, wenn im Schatten vier Grade genügt hätten. Diese Thatsache wurde von Liesegang[1]), Honikel[2]) und Stefanowski[3]) im Gegensatz zu Monckhoven[4]), welcher das Gegentheil behauptete, nachgewiesen. Ich glaube diese Erscheinung ist analog dem reineren und härteren Copiren von Silberpapier unter einem dünnen Negativ in der Sonne, wenn im zerstreuten Tageslicht geringere Contraste erhalten werden. Es scheint bei schwierig zu durchdringenden Schichten ein und dasselbe Lichtquantum, wenn ich mich so ausdrücken darf, bei einer langsamen Wirkung einen grösseren Effect hervorzubringen, als bei einer kurzen „concentrirten" Wirkung. Vielleicht ist auch die sogenannte Nachwirkung der Belichtung im Spiel.

Einfluss des Wassergehaltes auf die Lichtempfindlichkeit der Chromatgelatine.

Auf die Empfindlichkeit der Chromatgelatine hat der Wassergehalt derselben einen grossen Einfluss. Es wurde hervorgehoben, dass die Lichtempfindlichkeit der wässerigen Chromatgelatine und der schon erstarrten, noch feuchten verschwindend klein ist, gegen jene des trockenen Gemenges. Die an der Luft völlig getrockneten Gelatineschichten sind aber bei weitem nicht wasserfrei, sondern enthalten im Durchschnitt etwa 17 Proc. Wasser. Durch Aufbewahren an Orten von verschiedenem Feuchtigkeitsgehalte, wechselt auch der Wassergehalt der Gelatine, ohne dass sie ihr Aussehen verändert und ohne in aufgequollenen Zustand überzugehen. Solche Gelatineschichten nennt man im gewöhnlichen Sprachgebrauch „trocken" und von dem Einfluss des wechselnden Feuchtigkeitsgehaltes auf die Eigenschaften der Chromatgelatine werde ich hier sprechen.

Ich finde die Meinung, die sorgfältig getrocknete Chromatgelatine sei merklich empfindlicher als die weniger trockene, allgemein verbreitet. Es ist auch richtig, dass die Pigmentpapiere 10—12 Stunden nach dem Sensibilisiren weniger empfindlich sind, als 24 Stunden danach[5]). Die sensibilisirten Pigmentpapiere sind am dritten oder vierten Tag nach ihrer Sensibilation am empfindlichsten; dies ist schon eine Complication der Erscheinungen und hier gibt nicht mehr der Grad der Trockenheit den Ausschlag, sondern es ist das beginnende Unlöslichwerden mit im Spiel, wie ich unten auseinander legen werde[6]).

---

[1]) Kohledruck, 6. Aufl., 1877, pag. 67.
[2]) Phot. Arch. Bd. 17, pag. 75.
[3]) Phot. Corr. Bd. 14, pag. 208.
[4]) Kohlephotographie, 1876, pag. 41.
[5]) Sawyer, Phot. Mitth. Bd. 14, pag. 98.
[6]) Mitunter wird verlangt, dass die chromirten Gelatineschichten (Pigmentpapiere etc.) 24 Stunden nach der Sensibilisation verwendet werden sollen, man wird dann allerdings ganz sicher arbeiten, aber am dritten oder vierten Tag sind dieselben auch noch vollkommen gut erhalten. Vergl. pag. 11 und 12.

Ich stellte den Einfluss der Feuchtigkeit auf das Verhalten der Chromatgelatine auf folgende Weise fest. Pigmentpapiere wurden mit 3 % Kaliumbichromatlösung sensibilisirt und durch 12 Stunden an der Luft im Finstern getrocknet. Dann wurden sie in drei Partien getheilt, wovon die eine in einem Exsiccator über Chlorcalcium, die zweite in einem ebensolchen, dessen Boden mit Wasser bedeckt war und die dritte an der Luft aufbewahrt wurde. In diesem Zustand blieben sie 36 Stunden und wurden dann — also zwei Tage nach der Präparation — unter einem allmälig verlaufenden breiten Photometer aus feinem Seidenpapier belichtet. Das Resultat war auffallend. Das in dem mit Wasserdämpfen gesättigten Raume aufbewahrte Papier zeigte immer deutlich um einen Photometergrad mehr als das lufttrockene; das im Exsiccator aufbewahrte Papier erwies sich als merklich unempfindlicher als das lufttrockene, war aber nicht ganz um einen Grad zurück geblieben. Das in dem mit Wasserdämpfen gesättigten Raum aufbewahrte Pigmentpapier war also das empfindlichste, das über Chlorcalcium in einer wasserfreien Atmosphäre aufbewahrte am wenigsten empfindlich; das lufttrockene bewegte sich im Mittel. Die von Tag zu Tag mit Papier derselben Präparation vorgenommenen Belichtungs- und Entwicklungsversuche änderten an diesen Resultaten nichts. Am fünften Tage hatte bei einem Versuch das lufttrockene Papier den achten Photometergrad noch copirt, das über Chlorcalcium gelegene nur den sechsten Grad und das über Wasser befindliche sogar den neunten Grad. In der Löslichkeit aber zeigten sie sich am fünften Tag gleichfalls verschieden. Das an der Luft und über Chlorcalcium getrocknete Pigmentpapier entwickelte sich mit 30° C. warmem Wasser vollständig; das feuchte konnte erst mit Wasser von 50—60° C. entwickelt werden, bei welcher Temperatur — alle drei Proben waren auf einer Glasplatte befindlich — die beiden ersteren schon um zwei Photometergrade zurückgegangen waren, so dass sie nunmehr vier und sechs zeigten. Am löslichsten war das Papier aus dem Chlorcalciumexsiccator geblieben. Das freiwillige Unlöslichwerden war also bei dem feuchtesten schon in geringem Grade eingetreten, beim trockensten noch gar nicht.

Um den Einfluss des beginnenden Unlöslichwerdens auf die Empfindlichkeit der Chromatgelatine kennen zu lernen und die den Einblick verhindernden Feuchtigkeitseinflüsse zu eliminiren, machte ich mit denselben Papieren am sechsten Tag folgende Versuchsreihe. Ich legte 1. Pigmentpapier, welches durch fünf Tage über Chlorcalcium aufbewahrt war, in den mit Wasser gefüllten Exsiccator; 2. ein eben solches an die Luft; 3. dasselbe liess ich über Chlorcalcium liegen; 4. lufttrockenes Papier über Wasser; 5. dasselbe über Chlorcalcium; 6. dasselbe liess ich an der Luft; 7. Pigmentpapier aus der mit Wasser gesättigten Atmosphäre blieb in derselben; 8. dasselbe legte ich an die Luft; 9. dasselbe über Chlorcalcium.

Als ich diese Papiere am nächsten Tag unter ein und demselben Photometer gleichzeitig belichtete und entwickelte, fand ich dass 7. den dreizehnten Grad, 8. den zwölften Grad, 9. den zehnten Grad, 5. den siebenten Grad, 2. und 3. den vierten Grad, 1. den fünften Grad, 8. den fünften bis sechsten Grad copirt hatte. Was die Löslichkeit anbelangt,

so waren 7., 8., 9. am unlöslichsten, dann kam 4. und die übrigen waren ziemlich gleich löslich.

Am siebenten Tag wurden die Versuche eingestellt, weil die feuchtesten Papiere ihre Löslichkeit so sehr eingebüsst hatten, dass sie sich nicht mehr klar entwickeln liessen.

Aus diesen Zahlen geht ganz deutlich hervor, dass Chromatgelatine dann am empfindlichsten ist, wenn sie längere Zeit in einer mit Wasserdämpfen gesättigten Atmosphäre gelegen war, dagegen am wenigsten lichtempfindlich, sobald sie in einer absolut trockenen Luft aufbewahrt wurde, an welcher sie ausserdem so brüchig und spröd wird, dass sie sich nicht rollen und flach legen lässt ohne zu brechen. Ich muss bemerken, dass die durch eine Woche über Chlorcalcium getrockneten Gelatineschichten ihr Wasser nicht völlig verloren haben, sondern noch etwa 4—5 Proc. Wasser enthalten, welches sie erst beim Erhitzen auf 120° C. völlig abgeben; mit derartig getrockneten Chromatgelatinen lassen sich aber keine Versuche anstellen, weil sie bei 120° C. ganz zersetzt und unlöslich werden. — Die Temperatur des trockenen Thermometers im Dunkelzimmer, in welchem die Pigmentpapiere aufbewahrt wurden, war während der Zeit der Versuche im Mittel 17° C., die des feuchten 13° C.; dies entspricht einem Wassergehalt der Zimmerluft von 61 % und 8·8 Mm. Dunstdruck. Der Dunstdruck des mit Wasserdämpfen gesättigten Raumes war 14·4 Mm.; die Temperatur des wohlverschlossenen Zimmers war geringen Schwankungen von + 0·5° C. ausgesetzt.

Ich habe diese Versuche etwas ausführlicher mitgetheilt, weil meine darauf gestützte Behauptung der herrschenden Meinung: „Je trockener die Chromatgelatine, desto empfindlicher ist sie" direct entgegensteht. Ich fand, dass l u f t f e u c h t e Chromatgelatine[1]) empfindlicher ist als lufttrockene oder über Chlorcalcium getrocknete; freilich sind diese Erscheinungen erst bei einer etwas sorgfältigen Beobachtung ersichtlich. Die gequollene mit Wasser mehr oder weniger vollgesogene Chromatgelatine ist viel unempfindlicher als die im gewöhnlichen Sinne des Wortes „trockenen" Schichten, der Feuchtigkeitsgehalt der Gelatine darf also nicht zu gross sein, sondern nur aus Wasserdünsten von gewöhnlicher Temperatur angezogen sein.

Daraus ergibt sich folgende einfache, praktisch wichtige Regel: Man bewahre die sensibilisirten Chromatgelatinen an möglichst trockenen Orten auf, wo sie lange sich unverändert halten, bringe sie aber vor dem Belichten in eine feuchte Atmosphäre (über ein Gefäss mit Wasser, in den Keller etc.), wodurch sie empfindlicher werden; zugleich erreicht man bei Pigmentpapieren eine grosse Geschmeidigkeit durch Aufnahme der Feuchtigkeit, wodurch sie sich sehr bequem handhaben lassen, ohne dass man ein Ankleben an's Negativ zu fürchten hat. Dass man ver-

[1]) So bezeichne ich der Kürze halber eine Gelatine, welche in einer mit Wasserdämpfen gesättigten Atmosphäre gelegen ist, im Gegensatz zu einer im flüssigen Wasser gequollenen oder an gewöhnlicher atmosphärischer Luft getrockneten (lufttrocken). Natürlich muss die Gelatine, bevor sie in die feuchte Atmosphäre gelegt wird, zuvor lufttrocken sein, denn ein etwaiger Ueberschuss von Wasser würde sonst nicht verschwinden.

meiden muss, durch Wasserdämpfe von zu hoher Temperatur den Leim klebrig zu machen, ist selbstverständlich. Jeanrenaud's[1]) Beobachtung, dass ganz trockene Pigmentpapiere flaue Bilder geben und die Copien verbessert werden, wenn man auf ihrer Rückseite ein feuchtes Papier legt und Liesegang's[2]) und Gentile's[3]) ganz richtige Beobachtung, dass die Pigmentpapiere bei feuchtem Wetter empfindlicher sind als bei trockenem, findet durch obige Beobachtungen ihre Erklärung. Auch nach Waldack[4]) sind die Pigmentpapiere bei feuchtem Wetter empfindlicher, als bei sehr trockenem. Er führt dies hauptsächlich auf das langsame Trocknen zurück und erwähnt, dass die Empfindlichkeit weniger von der Zeitdauer des Trocknens, als von dem Grad der Feuchtigkeit abhängt. Er sagt, dass sehr trockene, spröde Pigmentpapiere weniger empfindlich sind, als feuchte biegsame. Auch Lichtdruckplatten sind nach Waldack unmittelbar nach dem Herausnehmen aus dem Trockenkasten viel weniger empfindlich, als wenn sie aus der Luft Feuchtigkeit anziehen konnten. Dies stimmt mit meiner, oben dargelegten Anschauung überein. Ebenso gibt Lambert[5]) an, dass das feuchte chromirte Pigmentpapier empfindlicher ist, als das trockene; natürlich sind hiebei lufttrockene Papiere verstanden.

Einfluss der Temperatur auf die Empfindlichkeit der Chromatgelatine.

Die Temperatur ist auf die Lichtempfindlichkeit der trockenen Chromatgelatine nur von geringem Einfluss, von viel geringerem als auf die noch feuchte Chromatgelatine, deren freiwilliges Unlöslichwerden sie wesentlich beschleunigt. Ich belichtete zwei ganz gleichartig in einem 3 percentigen Chromatbad sensibilisirte und an der Luft getrocknete Pigmentpapiere unter zwei gleichartigen Photometern, das eine in einem auf 30° C. geheizten Zimmer, das andere in einem ebenso situirten Orte, welcher nur 10° C. warm war; der wiederholte Versuch ergab, dass beide dieselbe Empfindlichkeit hatten. Wilson's Angabe[6]), man müsse Chromatgelatine im Sommer eine Minute, im Winter drei Minuten belichten, in Folge der Temperaturdifferenz, glaube ich fast ausschliesslich auf die Abnahme der chemischen Lichtintensität[7]) und nicht auf das Sinken der Temperatur zurückführen zu müssen, auch mag die im Sommer weitaus höhere absolute Feuchtigkeit ihren Einfluss dabei nehmen.

Auf eine ähnliche Verwechslung der Ursachen glaube ich auch folgende Angabe Vidals[8]) zurückführen zu müssen: Ein Negativ bedürfe bei einem 5 percentigen Bad und + 15° C. 1 Minute Exposition, 3 Minuten bei

---

[1]) Phot. Mitth. Bd. 5, pag. 262.
[2]) Kohledruck, 1877, pag. 70.
[3]) Phot. News, 1877, pag. 209.
[4]) Phot. News, 1877, pag. 104.
[5]) Phot. News, 1877, pag. 86.
[6]) Phot. Arch. Bd. 9, pag. 181.
[7]) S. Holetschek's Lichtintensitäts-Tabellen, Phot. Corr. Bd. 14, pag. 51.
[8]) Phot. Monatsbl. Bd. 2, pag. 363. — Bull. Soc. Franç. Phot. 1875, pag. 92.

10^0 C., 4 Minuten bei 5^0 C., 2 Minuten bei 20^0 C. und 1 Minute 30 Secunden bei 25^0 C., wenn die Concentration des Bades 1% ist.

Bei einer Concentration von 6 Proc. dagegen ergaben sich nach Vidal folgende Expositionszeiten: 1 Minute 15 Secunden bei 5^0, 1 Minute bei 10^0, 40 Secunden bei 15^0 C., 30 Secunden bei 20^0 und 20 Secunden bei 25^0 C.

Ich konnte, wie erwähnt, keinen Einfluss der Temperatur nachweisen, wenn der Versuch zur selben Zeit und demselben Licht vorgenommen wurde. Dabei ist noch vorausgesetzt, dass die Pigmentpapiere bis kurz vor ihrer Verwendung in demselben Raume aufbewahrt werden müssen. Zu den obigen Angaben, bezüglich des Steigens der Empfindlichkeit mit der Temperatur, will ich noch bemerken, dass die Zunahme der Lufttemperatur mit der Intensität des Himmelslichtes im Allgemeinen parallel läuft. Denn je weniger Wolken etc., desto mehr Licht, desto mehr Wärme durch die ungeschwächten Sonnenstrahlen. Auch das proportionale Sinken nnd Steigen der Lichtintensität mit dem Wechseln der Jahreszeiten und der ihnen eigenthümlichen Temperaturen, kann zu irrigen Auffassungen Veranlassung geben.

Die speciellen Manipulationsschwierigkeiten bei den einzelnen photographischen Methoden in den verschiedenen Jahreszeiten können hier nicht näher besprochen werden. Nicht uninteressant ist es, dass man erfahrungsmässig im Sommer im Pigmentverfahren mit schwächeren (etwa 2 percentigen) Kaliumbichromatbädern arbeiten muss, um dieselben Resultate zu erlangen, wie im Winter mit stärkeren (etwa 5 percentigen) Lösungen. Wendet man im Sommer so starke Lösungen an, wie sie im Winter gute Resultate gaben, so wird man flaue Bilder, ohne jede Brillanz erhalten. Ich fand, dass ähnliche Unterschiede beim Copiren in der Sonne und im zerstreuten Tageslicht stattfinden, dass nämlich ein Negativ, welches in der kühlen Jahreszeit auf ein mittelst einer 5 procentigen Chromatlösung präparirtes Pigmentpapier im Schatten copirt wurde, keine schöne Copien in der Sonne lieferte, sondern erst dann brillante Copien erhalten wurden, wenn das Papier auf einem 1—2 procentigen Chrombad sensibilisirt war [1]. Auf diese Thatsache im Verein mit der pag. 11 erwähnten, glaube ich die verschiedenartige Präparation im Sommer und Winter zurückführen zu müssen. Die Temperaturdifferenz kommt hauptsächlich in der Haltbarkeit der präparirten Papiere zum Ausdruck.

Uebrigens machte Hannot [2]) für den photolithographischen Process (Chromatgelatine) eine merkwürdige Angabe. Die photolithographischen Copien sollen nämlich im Schatten härter als in der Sonne werden, was je nach der Beschaffenheit der Negative ausgenützt werden könne.

Einfluss der beginnenden Unlöslichkeit auf die Empfindlichkeit der Chromatgelatine.

Ich erwähnte oben, dass die beginnende Unlöslichkeit der Chromatgelatine auf ihre Lichtempfindlichkeit zurückwirkt.

[1]) Dünne Negative geben im klaren Sonnenlichte sehr brillante kräftige Kohlebilder, die ebenso schön sind, wie dichte Negative, welche im zerstreuten Tageslicht copirt werden. (Rowell, Phot. Arch. Bd. 8, pag. 290.)

[2]) Topographie et Reproduction de Cartes. Paris, 1870, pag. 312.

Nicht nur durch längeres Liegen im Dunklen oder Erhitzen wird die Chromatgelatine unlöslich (s. o.), sondern auch durch chemische Mittel wie Chromalaun, Alaun, Tannin, Gallussäure etc. Solche Chromatgelatineschichten verhalten sich gegen Licht anders als frische, welche noch die Löslichkeit der Gelatine unverändert bewahrten. Bei der Untersuchung der relativen Lichtempfindlichkeit der beiden stellt es sich heraus, dass solche Chromatgelatine, welche bereits durch andere Agentien den Keim der Unlöslichkeit in sich trägt, im Licht viel rascher unlöslich wird als die noch nicht veränderte. Aber die im ersten Stadium der Unlöslichkeit befindliche Chromatgelatine gibt deshalb nicht vielleicht ein schleieriges Bild, sondern man kann sie ganz klar wie frische Schichten entwickeln, bekommt aber ein kräftigeres Bild.

Es ist eine unleugbare Thatsache, dass die chromirten Pigmentpapiere unmittelbar nach dem Trocknen weniger empfindlich sind als etwa drei Tage später [1]). Der Grund hievon ist die beginnende, durch die ganze Masse erfolgende, im Dunklen freiwillig eingetretene Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd und die dadurch bedingte, Anfangs geringe Unlöslichkeit, in welchem Sinne auch das Licht wirkt (s. u.). Ist die Reduction schon allmälig im Dunklen eingetreten, so genügt schon ein geringer Impuls des Lichtes, um die Reduction einer raschen Vollendung entgegen zu führen, während das Licht bei einer noch ganz unveränderten Chromatgelatine eine grössere Arbeit zu leisten hat. Sensibilisirt man Pigmentpapier mit Kaliumbichromat und bewahrt dann die eine Partie über Wasser, die andere an der gewöhnlichen Luft auf, so macht sich nach vier Tagen ein bedeutender Unterschied in der Löslichkeit im heissen Wasser geltend, indem das feucht aufbewahrte das unlöslichste ist. Um den Einfluss des verschiedenen Feuchtigkeitsgehaltes auf die Empfindlichkeit zu eliminiren, liess ich dann beide Papiere an der Luft liegen, so dass sie nach zwei Tagen den gleichen Feuchtigkeitsgehalt angenommen hatten. Exponirt und entwickelt, erwiesen sich die durch den feuchten Aufbewahrungsort viel schwerer löslichen Papiere bedeutend empfindlicher, als die trockenen und löslicheren. Die schwerer löslichen copirten 2—3 Photometergrade mehr, mussten aber mit wärmerem Wasser entwickelt werden.

Hier macht sich der beschleunigende Einfluss der beginnenden Unlöslichkeit (Reduction) geltend. Recht hübsch kann man dies auch vor Augen führen, wenn man ein sensibilisirtes Pigmentpapier theilt und die eine Hälfte einige Secunden dem hellen Tageslicht aussetzt und dann 12 Stunden liegen lässt. Die Unlöslichkeit ist durch die fortsetzende Wirkung des Lichtes ziemlich gleichmässig durch die ganze Masse gedrungen und ein Experiment mit dem immerfort im Dunklen verbliebenen und jenem momentan belichteten Papier ergibt, dass das letztere empfindlicher ist und intensivere Bilder wie das erstere liefert, welche bei einer geeigneten Entwicklung ganz schleierfrei sind.

Eine andere Bestätigung meiner Ansicht ist der die Lichtempfindlichkeit wesentlich befördernde Zusatz von Chromalaun zur Bichromat-

---

[1]) Baden-Pritschard (Phot. News, 1872, pag. 92) hebt hervor, dass Chromatgelatine-Schichten (für Pigmentdruck) am dritten oder vierten Tag am besten seien und empfindlicher als unmittelbar nach der Präparation. Später geht die Empfindlichkeit wieder zurück.

gelatine. Setzt man dem 3 % Kaliumbichromat enthaltenden Sensibilisirungsbade 0·1 % Chromalaun zu, so sind die darin chromirten Pigmentpapiere etwa um ein Achtel empfindlicher, als die in dem reinen Chrombad sensibilisirten, d. h. sie copiren etwa neun Photometergrade, während die letzteren nur acht Grade copiren. Derlei chromalaunhältige Papiere sind aber sehr wenig haltbar, denn sie verlieren ihre Lichtempfindlichkeit in der Regel schon am zweiten bis dritten Tage in so hohem Grad, dass sie unbrauchbar werden; zugleich verlieren sie ihre Löslichkeit in heissem Wasser.

Die auf verschiedene Weise hervorgerufene beginnende Unlöslichkeit der Chromatgelatine hat denselben Effect: Sie erhöht die Lichtempfindlichkeit. Dennoch ist die absichtliche Herbeiziehung der anfangenden Unlöslichkeit als Beschleunigungsmittel der Exposition nicht räthlich; sie ist ein zweischneidiges Schwert, denn leicht schreitet die absichtlich hervorgerufene Schwerlöslichkeit der Chromatgelatine so weit vor, dass sie ganz unlöslich wird und sich kein Lichtbild mehr entwickeln lässt. Hieher gehört auch die Beobachtung, dass langsam getrocknete chromirte Pigmentpapiere empfindlicher sind als rasch getrocknete, so dass es im ersteren Falle schwer hält, die richtige Belichtung zu treffen. Dies hängt mit dem Beginnen der Unlöslichkeit zusammen.

Sehr interessant ist die Beobachtung, dass die vom Licht getroffenen Stellen der Chromatgelatine beim nachfolgenden Liegen im Dunkeln schneller an Unlöslichkeit zunehmen, als die nicht belichteten. Unterexponirte Pigmentbilder oder Lichtdruckplatten gewinnen durch mehrtägiges Liegen im Dunkeln an den belichteten Stellen an Intensität. Merkwürdig ist Abney's, jetzt schon vielfach bestätigter Befund[1]), dass die Pigmentpapiere nur $^1/_4$ der vollen Expositionszeit erfordern, wenn man sie dann im Dunkeln 14 Stunden lang liegen lässt[2]). Dadurch lassen sich prächtige Effecte bei der Herstellung von Kohlebildern erzielen[3]). Nach Scamoni geht diese Verstärkung bei Luftzutritt d. h. ausserhalb des Copirrahmens rascher vor sich, als im Rahmen; deshalb soll auch der Kasten, in welchem man das belichtete Papier bis zur Entwicklung verwahrt, ohne hermetischen Verschluss sein. Diese Nachwirkung des Lichtes lässt sich durch nichts aufhalten, ausser durch das Auswaschen des Kaliumbichromates.

Leipold fand (nach einer Privatmittheilung), dass, wenn Chromatgelatine-Schichten für Photogalvanographie und Heliographie schnell — etwa in 2—3 Stunden — getrocknet, dann alsbald exponirt und entwickelt wurden, sie nie diese Schärfe zeigten, wie solche, welche 6—10 Stunden nach dem Trocknen im Dunklen liegen blieben.

Ich halte die Erscheinung, dass schwer lösliche, ältere Chromatgelatinen empfindlicher sind als frische, in ihrem ganzen Umfang analog

---

[1]) Siehe besonders Audra, Bull. Soc. Franç. Phot. 1872, pag. 146. — Jeanrenaud, ibid. pag. 146. — Waterhouse, Phot. Corr. Bd. 11, pag. 36. — Dawson, Bull. Soc. Franç. Phot. 1870, pag. 225. — Sawyer, Phot. Mitth. Bd. 10, pag. 95. — Baden-Pritschard, Phot. News. 1872, pag. 185 u. 92. — Stefanowski, Phot. Corr. Bd. 14, pag. 209.

[2]) Phot. Corr. Bd. 9, pag. 128. — Phot. News. 1872, pag. 277.

[3]) Sawyer, Phot. Mitth. Bd. 14, pag. 96.

mit der Vorbelichtung beim Negativprocess. In diesem Fall wird der Reductionsprocess durch eine totale kurz andauernde Belichtung angeregt und dennoch kommt die Hauptwirkung den hinterher zur Bilderzeugung belichteten Stellen zugute.

Verhalten der Gelatine gegen Reagentien.

Ein Theil des Verhaltens der Gelatine und der Chromatgelatine gegen Reagentien wurde schon oben beschrieben, wo es für den Zusammenhang nothwendig schien und durch diesen Vorgang das schwer zu übersehende Material zergliedert. Fassen wir die Wirkung des Chromalauns auf Gelatine ins Auge, so finden wir, dass Chondrin dadurch sofort in der Wärme, Glutin aber nicht gefällt wird. Ich verfolgte die etwas verwickelten Reactionserscheinungen näher, weil sie ein neues Licht auf den Process der Chromatphotographie werfen. Bei den Reactionen muss man ein gewisses Concentrationsverhältniss einhalten, denn Gelatinelösungen, welche 20—30% feste Gelatine enthalten, werden einerlei welcher Abkunft sie sind, durch Chromalaun sehr dickflüssig und erstarren rasch. Eine 5—10procentige Lösung von glutinreicher Gelatine wird aus ihrer Lösung durch überschüssige Chromalaunlösung nicht gefällt. Dieselbe wird nicht sichtlich verändert, die Lösung gelatinirt auch nicht rascher als reine Gelatine; mitunter verzögert dieser Zusatz sogar das Gelatiniren, jedoch nicht lange. Ist die Lösung soeben erstarrt, so ist sie noch in kochendem Wasser löslich, aber nur langsam. Nach 1 Stunde oder gar nach 12 Stunden gibt die Gallerte an Wasser keinen Chromalaun ab, sobald dieser nicht im Uebermass zugesetzt war, und ist jetzt auch in kochendem Wasser unlöslich geworden. Hatte man der Gelatinelösung die Hälfte der verwendeten trockenen Gelatine an Chromalaun zugesetzt, so ist die einmal erstarrte Gallerte so widerstandsfähig gegen kochendes Wasser, dass selbst mehrstündiges Kochen keine Lösung bewirkt. Erst nach 6—10stündigem Kochen löst sich die Chromalaun-Gelatine zu einer grünen Flüssigkeit, die nicht mehr oder fast nicht mehr die Fähigkeit zu gelatiniren besitzt. Die zerkleinerte, erstarrte Chromalaun-Gelatine gibt nach dem tagelangen Digeriren mit kaltem Wasser etwas Chromoxyd, sehr viel schwefelsaures Kali ab, von welchem nur geringe Mengen zurückgehalten werden; macht man dann das Digestionswasser schwach ammoniakalisch, so gehen neuerdings grosse Mengen Schwefelsäure in die Lösung, während Chromoxydhydrat in Verbindung mit der Gelatine zurückbleibt. Sowohl die Verbindung der Gelatine mit Chromoxydsalzen als mit Chromoxydhydrat ist in heissem Wasser unlöslich.

Es genügt ein relativ geringer Chromalaunzusatz, um die Gelatine unlöslich zu machen. Etwa 10% Chromalaun vom Gewicht der trockenen Gelatine macht die Gallerte in kochendem Wasser unlöslich, jedoch leistet sie nicht den dauernden Widerstand, wie eine solche mit dem gleichen Gewicht Chromalaun versetzte. Auch Chromalaunzusatz, der 5%, selbst 2% der Gelatine beträgt, bewirkt noch die Unlöslichkeit, aber kochendes Wasser löst derartige Gelatine schon in $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde. Digerirt man eine erstarrte reine Leimgallerte mit Chromalaunlösung,

so wird sie unlöslich, ebenso werden lufttrockene Leimfolien, wenn man sie in einer kalten Chromalaunlösung aufquellen lässt, in heissem Wasser unlöslich.

Ist die mit Chromalaun versetzte Gelatine einmal eingetrocknet, so widersteht sie viel hartnäckiger dem kochenden Wasser als die Gallerte. Mischt man Gelatine mit 10—50% Chromalaun und lässt das gelöste Gemenge eintrocknen, so quillt sie nach dem längsten Weichen in kaltem Wasser nicht mehr auf, wohl aber bewirkt kochendes Wasser langsam ein geringes Aufquellen. 1—3% Chromalaunzusatz verhindert das Anschwellen beim langen Liegen in kaltem Wasser nicht mehr, es wird nur sehr verzögert; je wärmer das Wasser ist, desto rascher erfolgt es. Das tagelang fortgesetzte Kochen mit Wasser halten auch die unlöslichsten Gemenge nicht aus: sie lösen sich auf. Steigender Chromoxydgehalt macht also die Gelatine im selben Masse gegen Wasser unempfänglich.

Chondrinreiche Gelatinen zeigen dies Verhalten noch ausgesprochener. Sie erstarren mit Chromalaun schon in der heissen Lösung und sind dann in kochendem Wasser unlöslich. Das Kochen muss tagelang fortgesetzt werden, bis die Lösung der einmal erstarrten Masse gelingt. Im Uebrigen verhalten sich beide Gelatinegattungen gleich. Versetzt man die Gelatinelösung vor dem Chromalaunzusatz mit Essigsäure, so erstarrt dieselbe beim Erkalten nicht; ist die Flüssigkeit aber einmal eingetrocknet, so hat auch sie die Löslichkeit in heissem Wasser verloren.

Verdünnte heisse Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure beschleunigen die Lösung der erstarrten Chromalaun-Gelatine wesentlich. Essigsäure greift dieselbe auch kochend wenig an. Sehr rasch lösend wirkt heisse Kalilauge, selbst wenn sie sehr verdünnt ist; Sodalösung wirkt ähnlich aber schwächer. Starkes Chlorwasser löst auch kochend nichts oder sehr wenig; ebenso wirkt Chlorkalk mässig ein. Uebermangansaures Kali beschleunigt die lösende Wirkung des kochenden Wassers sehr, unter Mangansuperoxydabscheidung. Die lösende Wirkung ist aber nur eine secundäre Folge der Zersetzung des Kaliumhypermanganats: denn dieses spaltet sich in Mangansuperoxyd und Kali, welch' letzteres energisch lösend wirkt. Eine mit Essigsäure versetzte Hypermanganatlösung, welche das frei werdende Kali bindet, löst Chromalaun-Gelatine viel langsamer, ja eine so behandelte Gallerte ist eher noch unlöslicher als früher. Das übermangansaure Kali wurde zuerst von Swan zur Kräftigung der Kohlebilder benützt[1]), und wird gegenwärtig dazu vielfach verwendet.

Die Eigenschaft des Chromalaun den Leim überhaupt unlöslich zu machen, kannte man im Allgemeinen schon seit längerer Zeit. Besonders Swan[2]) machte darauf aufmerksam. Er benützte die Unlöslichkeit der Chromalaun-Gelatine zum Wasserdichtmachen von Geweben[3]); auch zur Herstellung einer unlöslichen Leimschicht auf dem im Pigmentverfahren verwendeten Uebertragungspapier[4]) schlug er Chromalaun vor, zu welchem

---

[1]) Phot. Arch. Bd. 12, pag. 229.
[2]) Phot. Corr. Bd. 7, pag. 145. — Phot. Arch. Bd. 8, pag. 384.
[3]) Dingl. Polyt. Journ. Bd. 186, pag. 23. — Vergl. pag. 78.
[4]) Phot. Arch. Bd. 8, pag. 384.

Zwecke ihn Liesegang[1]), Vogel[2]), Monckhoven[3]), Phips[4]) u. A. anwenden, sowie Chromalaun-Gelatine zum Präpariren von photolithographischem Papier benützt wird[5]). Zusatz von einigen Procenten Eisessig zur Chromalaungelatine verhindert deren allzurasches Erstarren, und macht sie leichter flüssig, ohne ihre Unlöslichkeit nach dem Trocknen zu beeinträchtigen.[6]) Auch zum Gerben und Härten der photogalvanographischen Leimreliefs[7]) und Kohlebilder[8]) wurde Chromalaun empfohlen.

Von manchen Seiten wurde der Zusatz von Chromalaun zur photographischen Chromatgelatine empfohlen; weil jedoch derselbe immer die Löslichkeit vermindert und eine Entwicklung des Bildes durch Auflösen der unbelichteten Gelatine unmöglich macht, so kommt nur seine Anwendung zu Lichtdruckplatten in Betracht. Der mässige Chromalaunzusatz macht die Gelatine consistenter und widerstandsfähiger gegen mechanischen Druck und Reibung. Ich führte den Nachweis, dass dies wirklich bei fast allen Gelatinesorten eintritt, bei einigen mehr, bei anderen weniger und bezeichnete ziffermässig den jeweiligen Erhärtungsgrad bei einer grossen Anzahl von Gelatinesorten (s. u. pag. 65). Ein geringer Chromalaunzusatz macht die Chromatgelatine sehr schwer löslich in kochendem Wasser, ohne ihr das Vermögen, Wasser aufzusaugen, ganz zu rauben. Im Lichtdruckverfahren bringt der Chromalaun manche Vortheile mit sich, weil die Schichten die Empfindlichkeit gegen Licht nicht verlieren, ja eher gewinnen, wie auch von anderer Seite angegeben wird[9]); weil die Differenz der Unlöslichkeit, respective des Wasserabsorptionsvermögens, zwischen belichteter und unbelichteter Chromatgelatine noch immer gross genug ist, hübsche Lichtdrucke erhalten werden und die Platten mehr Abdrücke auszuhalten vermögen, so ist der Versuch, den Chromalaun beim Lichtdruck einzuführen, nicht ohne Berechtigung. Derartige Vorschriften, bei welchen der Chromatgelatine noch Chromalaun zugesetzt wird, finden sich bei Edwards[10]), welcher erwähnt, dass solche Druckplatten nach dem Auswässern ein weniger hohes Relief zeigen. Auch Abney[11]) und die Heliotyp-Company zu Kilburn[12]) hatten Chromalaun zu diesem Ende angewendet. Waterhouse[13]) fand, dass chromalaunhältige Lichtdruckschichten wohl ziemlich hart sind, aber leicht vom Glas abspringen, wenn sie eine grössere Menge Chromalaun enthalten. Er zieht

---

[1]) Phot. Arch. Bd. 17, pag. 3.
[2]) Pigmentverfahren pag. 43.
[3]) Kohlephotographie pag. 60.
[4]) Phot. News. 1872, pag. 198.
[5]) Phot. Wochenbl. 4. Jahrg., pag. 13.
[6]) Vergl. Vogel, Lehrbuch der Photographie, 1874, pag. 370.
[7]) Scamoni, Handb. d. Heliographie, 1872, pag. 77. Das Relief zerklüftet dabei, wird körniger.
[8]) Liesegang, Kohledruck, 1877, pag. 32; Stefanowski, Phot. Corr. Bd. 13, pag 128; Schleussner, Phot. Monatsbl. Bd. 1, pag. 203; Honikel, Phot. Arch. Bd. 17, pag. 74.
[9]) Phot. Mitth. Bd. 7, pag. 169.
[10]) Phot. Arch. Bd. 11, pag. 233. — ibid. Bd. 12, pag. 69.
[11]) Phot. Arch. Bd. 12, pag. 69, Bd. 13, pag. 201, Bd. 15, pag. 178 und Bd. 17, pag. 53.
[12]) Phot. Arch. Bd. 13, pag. 201.
[13]) Phot. News. 1872, pag. 471.

Quecksilberchromat und Lackzusatz zur Härtung vor. Das Bestreben die Lichtdruckgelatine zu härten, bewog wahrscheinlich Geymet[1]) die Chromatgelatine vor dem Aufgiessen auf die Glasplatte 3 Minuten lang zu kochen, worauf er Werth legt, weil die Schicht fester wird.

Werden Lichtdruckplatten mit Chromalaunlösung beschrieben, so nehmen sie an diesen Stellen Schwärze an. Deshalb kann man, wie Waterhouse[2]) und Voigt[3]) vorschlagen, damit Druckplatten retouchiren. Im Feuchtwasser für Lichtdruck wirkt er dem Alaun ähnlich (s. pag. 35).

Diese Vorzüge des Chromalaunzussatze werden aber paralysirt durch den Nachtheil, dass solche Chromatgelatinen sich nur sehr kurze Zeit in brauchbarem Zustande aufbewahren lassen, denn sie werden rasch ganz unlöslich. Ebenso ist es schwer den richtigen Grad des Zusatzes zu treffen, weil ein geringer Ueberschuss die gleichmässige Annahme der Druckschwärze an der ganzen Oberfläche bedingt und dann trübe und flaue Abdrücke erhalten werden. Ich ziehe es daher vor, unlöslich machende Substanzen, wie Chromalaun etc. von der Gelatineplatte fernzuhalten und derselben die ganze Löslichkeit zu bewahren. Ausserdem lässt sich bei chondrinreichen Gelatinesorten nur schwierig Chromalaun zusetzen, weil die Gelatine sofort erstarrt. Gelatinen zu wählen, welche eine grosse Anzahl von Abdrücken aushalten und sehr widerstandsfähig sind, ist Sache der Leimprobe, mittelst welcher man vorzügliche Sorten finden kann, welche andere mit Chromalaun gehärtete weit hinter sich lassen.

In diesen Erscheinungen findet auch die Thatsache, dass alte Kaliumbichromatbäder nicht gut zum Sensibilisiren der Pigmentbilder taugen, ihre Erklärung. Alte Chrombäder färben sich nämlich nach mehrmaligem Gebrauch braun, unter Bildung von Chromoxyd. Eine solche Lösung wirkt wie Chromalaun, denn auch bei diesem ist das Chromoxyd das wirksame Princip; die Pigmentpapiere werden dann freiwillig unlöslich oder schwierig löslich, und halten sich nicht so lange Zeit, als die auf frischen Lösungen sensibilisirten. Ist im Kaliumbichromatbad nur eine geringe Menge von Chromoxyd enthalten, so schadet dies freilich nicht, man muss unwesentlich länger entwickeln und die Papiere sind sogar etwas empfindlicher. Eine nur etwas steigende Chromoxydmenge aber macht die Gelatineschichten sehr schwer löslich, liefert unschöne Copien und die Papiere werden rasch total unbrauchbar. Zum Beginne des Pigmentverfahrens ging man wohl zu weit, wenn man verlangte[4]), das Chrombad nach dem jedesmaligen Gebrauch wegzuschütten. Dagegen ist es unumgänglich nothwendig, das Chrombad zu erneuern, wenn dasselbe sich mit der Zeit zu bräunen beginnt und seine goldgelbe Farbe verliert, was auch Liesegang[5]), Phips[6]), Laurent[7]), Monck-

---

[1]) Phot. Arch. Bd. 14, pag. 111.

[2]) Phot. News. 1873, pag. 127.

[3]) Phot. Monatsbl. Bd. 1, pag. 47.

[4]) Phot. Arch. Bd. 8, pag. 289. — Davanne, Les progrès de la photogr. 1877, pag. 118.

[5]) Phot. Arch. Bd. 13, pag. 163; Bd. 17, pag. 7. Kohledruck, pag. 56.

[6]) Phot. Mitth. Bd. 9, pag. 73.

[7]) Phot. Mitth. Bd. 12, pag. 140; erneuert nach zwei- bis dreimaligem Gebrauche. — Ebenso Laurent, Bull. Soc. Franç. Phot. 1876, pag. 130 und Lambert, Phot. News. 1877, pag. 86.

hoven[1]), Liébert[2]), Sawyer[3]) u. A. verlangen[4]). Besonders der Zucker-, Glycerin- und Seifegehalt der Pigmentpapiere verunreinigt die Chromatbäder stark, indem die leicht löslichen Substanzen ausgezogen werden[5]).

Aehnlich dem Chromalaun wirkt der gewöhnliche Alaun (Kalialaun), aber weniger energisch. Er verdickt die Gelatine, bewirkt, dass sie früher erstarrt und macht sie gegen heisses Wasser sehr widerstandsfähig. Der Alaun wird daher ähnlich wie der Chromalaun der Gelatine zugesetzt, um sie widerstandsfähig gegen Wasser und mechanischen Druck zu machen[6]). Deshalb gerbt man die mit Leim erzeugten Kohlebilder, um sie unlöslich zu machen und völlig zu fixiren. Concentrirte Alaunlösungen ertheilen der Gelatine eine vollständigere Härtung als verdünnte. Solche Alaunbäder (etwa 3—4 percentige) wendet man zur Erhöhung der Haltbarkeit bei den entwickelten Kohlebildern an und sie sind von Vogel[7]), Liesegang[8]), Monckhoven[9]), Liébert[10]), Wilson[11]), Riewel[12]), Boivin[13]), Vidal[14]) zu diesem Zwecke in der Praxis benützt worden. Woodbury[15]) härtet seine Leimreliefs mit Alaun. Auch Uebertragungspapier kann mit Alaun gehärtet werden[16]) und als Zusatz zur Gelatine beim Ablösen der Collodionnegative vom Glas[17]), um die Folien haltbarer zu machen, findet er seine Verwendung. Der Alaun wird in der Leimfabrication vielfach verwendet zur Reinigung und Erhöhung der Haltbarkeit der Gelatine. Zu grosser Alaunzusatz aber verändert die Eigenschaften des Leimes, indem er ihn schwerlöslich macht und dann bei vielen photographischen Operationen, bei denen die völlige Löslichkeit der unbelichteten Chromatgelatine verlangt wird, schädlich wirkt. Alaunhältige Chromatgelatine entwickelt sich im warmen Wasser nur sehr schwierig. Diese Thatsache sowie Husnik's Beob-

---

1) Kohlephotographie, 1876, pag. 22; benützt das Bad zwei Tage.
2) Photogr. au charbon, 1876, pag. 27; benützt es 3—4 Tage.
3) Phot. Mitth. Bd. 12, pag. 217.
4) Th. Mende (Phot. Arch., Bd. 17, pag. 48) betont, dass dunkler gewordene Kaliumbichromatlösung zum Pigmentverfahren nicht untauglich sei. Wenn er aber sagt, es sei dann „nicht die geringste Störung, die gleiche Empfindlichkeit bemerkbar," so irrt er.
5) Batho, Phot. News. 1877, pag. 212, gibt dies für Zucker an.
6) Ueber die antiseptischen Wirkungen des Alauns s. pag. 7. Nach Fleury-Hermagis (Phot. Corr. Bd. 13, pag. 179) schimmelt übrigens die mit Alaun gegerbte Gelatine dennoch, wenn sie lange einer sehr feuchten Atmosphäre ausgesetzt ist, wie er an Pigmentbildern beobachtete.
7) Pigmentverfahren, pag. 1.
8) Kohledruck, pag. 31. — Phot. Arch. Bd. 17, pag. 29.
9) Kohlephotographie, pag. 81.
10) Photogr. au charbon, pag. 62.
11) Phot. Mitth. Bd. 4, pag. 96.
12) Phot. Corr. Bd. 13, pag. 216.
13) Phot. Corr. Bd. 12, pag. 128.
14) Phot. au Charbon, 1877, pag. 11.
15) Scamoni, Handbuch der Heliographie. 1872, pag. 25; Phot. Arch. Bd. 16, pag. 195.
16) Phot. Arch. Bd. 14, pag. 223. — Despaquis und Braquehais, Bull. Soc. Franç. Phot. 1869. pag. 89. — Edwards, ibid. 1869. pag. 119. — Vidal, Phot. Arch. Bd. 11, pag. 108.
17) Jeanrenaud, Phot. Corr., Bd. 13, pag. 60.

achtung[1]), dass auch beim Lichtdruck der Alaunzusatz schädlich und die Halbschatten beeinträchtigend wirken soll, bewog die Autoren, die Photographen nachdrücklich vor der Anwendung von alaunhältiger Gelatine zu warnen.

Dieselbe soll nach Liesegang[2]), Woodbury[3]), Fargier[4]), Cooper[5]), Stinde[6]) frei von Alaun sein, sobald sie zu photographischen Zwecken verwendet wird. Ueber die Tragweite dieser Angaben s. u. Leimproben, pag. 60.

Dennoch schlagen manche Autoren direct den Alaunzusatz zur photographischen Gelatine vor, indem sie dadurch beim Lichtdruck grössere Festigkeit der Schicht anstreben, wie Edward's[7]) und Abney[8]). Der Alaunzusatz wurde auch zur Gelatine der photolitho- oder photozinkographischen Papiere empfohlen. Borlinetto[9]) stellt sich derartige Papiere durch Ueberziehen mit Gelatine, welche $^1/_5$ ihres Gewichtes an Alaun enthält, her. Nach dem Chromiren sind solche Schichten wohl lichtempfindlich, aber blanke Weissen lassen sich kaum erhalten[10]). Der praktische Nutzen dieses Zusatzes erscheint, ähnlich wie der des Chromalauns, in Anbetracht der mitbedingten Uebelstände sehr fraglich. (Siehe pag. 35.)

Unter den genannten Körpern macht das Tannin den Leim am raschesten und vollständigsten unlöslich. Es erzeugt mit Leim einen weissen undurchsichtigen Niederschlag. Sowohl Glutin, wie Chondrin werden dadurch gefällt. Die Fällung geht vollständig vor sich, so vollständig, dass Gräger[11]) darauf eine quantitative Bestimmungsmethode des Glutins stützte.

Die unlösliche Verbindung des Leimes mit Tannin benützt man zur Herstellung von wasserdichten Leimanstrichen[12]), und zur Erzeugung einer Leimformmasse in der Galvanoplastik, welche vom Kupferbad nicht rasch angegriffen wird[13]). Auch zum Gerben der Kohlebilder wurde Tannin ähnlich wie Alaun verwendet[14]) und als Zusatz zur Lichtdruckgelatine von Waterhouse[15]) vorgeschlagen. Weil Tannin der Gelatine noch weit mehr als Chromalaun die Löslichkeit im Wasser raubt — auf welcher ja in letzter Instanz die Entwicklung aller Leim-

---

[1]) Gesammtgebiet des Lichtdrucks, 1877, pag. 58.
[2]) Phot. Arch. Bd. 6, pag. 44.
[3]) Phot. Corr. Bd. 7, pag. 30.
[4]) Martin, Handb. d. Photographie, 1865, pag. 323.
[5]) Phot. Mitth. Bd. 1, pag. 63.
[6]) Phot. Corr. Bd. 7, pag. 89.
[7]) Phot. Arch. Bd. 11, pag. 199. — Edwards will durch den Alaunzusatz die Kornbildung vermeiden, die sonst eintritt.
[8]) Phot. Corr. Bd. 9, pag. 18.
[9]) Bull. Soc. Franç. Phot. 1875, pag. 248.
[10]) Borlinetto badet die belichteten Chrompapiere noch in Silberlösung und entfernt dann das entstandene Silberchromat mit Ammon; dies ist ein zweckloses Vorgehen.
[11]) Dingl. Polyt. Journ. Bd. 126, pag. 124.
[12]) Dingl. Polyt. Journ. Bd. 143, pag. 239.
[13]) Roseleur, Handb. d. Galvanoplastik, 1862, pag. 157.
[14]) Phot. Mitth. Bd. 4, pag. 438.
[15]) Phot. Arch. Bd. 12, pag. 255; Bd. 14, pag. 236. — Phot. News. 1872, pag. 471.

bilder beruht — und die Gelatine fadenförmig ausscheidet, so halte ich den Zusatz desselben zu jedweder photographischen Gelatine für geradezu verwerflich. — Vortrefflich lässt sich die Eigenschaft des Tannins, die Gelatine unlöslich zu machen, verwerthen bei der Retouche von Lichtdruckplatten, nach Vidals Angabe[1]) und Husniks[2]) Empfehlung, indem an den mit Tanninlösung bestrichenen Stellen die Druckerschwärze angenommen wird. (Vergl. über Tannin, pag. 35.)

Harze, in weingeistiger Lösung der Chromatgelatine zugesetzt, machen sie härter und widerstandsfähiger, in mässiger Art auch schwerer löslich. Ohm und Grossmann[3]) empfahlen in ihrem wunderlichen, complicirten Lichtdruckrecept den Harzzusatz; in späterer Zeit gab Markl[4]) eine rationellere Vorschrift mit Harz, welches die Platte befähigen soll, mehr Abdrücke auszuhalten. Dieser Vorgang scheint jetzt ausser Gebrauch gekommen zu sein. (S. pag. 88.)

Ein Zusatz von Chlorcalcium zum Leim verhindert das völlige Austrocknen und Abspringen desselben[5]). Husnik[6]) schlug vor, der zum Lichtdruck bestimmten Chromatgelatineschicht etwas Chlorcalcium zuzusetzen, doch gab er diesen Zusatz später auf[7]).

Um die Schichten härter und empfindlicher zu machen, setzten Rousseau und Masson[8]) ihren Lichtdruckplatten Gallussäure zu. Fontaine[9]) härtete photogalvanographische Platten mit Pyrogallussäure. Beide Körper werden jetzt nicht mehr verwendet, weil man Besseres mit billigeren Mitteln erreichen kann.

Weinsäure und weinsaures Kali benutzt Re[10]) zum Härten der Kohlebilder.

Ueberschüssiger Alkohol fällt den Leim aus seiner wässerigen Lösung als zusammenhängende elastische Masse, welche in kaltem Wasser anquillt und in heissem Wasser etwas schwieriger als die ursprüngliche Gelatine sich löst. Im starken Weingeist quillt die Gelatine nicht auf; in weingeisthältigem Wasser wenig und langsam. Deshalb empfehlen sich Alkoholzusätze zu den Kaliumchromatbädern für Pigmentpapiere im Sommer, wo man ein starkes Aufquellen und dadurch bedingte leichte Löslichkeit der Gelatine auf den Pigmentpapieren fürchtet. Ein mit einem alkoholhaltigen Chrombad sensibilisirtes Pigmentpapier wird dadurch haltbarer, weil es rasch trocknet und weniger Feuchtigkeit enthält. Nach Vidal[11]) kann man die exponirten Pigmentbilder durch Eintauchen in Alkohol vor dem Entwickeln kräftigen. Die Gelatine wird dadurch hornartiger, in Wasser unlöslicher und beim Entwickeln wird der Ton besser

[1]) Phot. Corr. Bd. 14, pag. 198.

[2]) Gesammtgeb. d. Lichtdrucks, pag. 54.

[3]) S. Markl's Phototypie, 1870. — Scamoni, Handbuch d. Heliographie, 1872, pag. 10.

[4]) Phototypie, 1870, pag. 45. Er setzt seiner ammoniakalischen Chromatgelatinelösung, welche Eiweiss und etwas Glycerin enthält, eine alkoholische Lösung von Terpentin zu; er arbeitet nur mit einer Schicht.

[5]) Phot. Arch. Bd. 12, pag. 204. — Dingl. Polyt. Journ. Bd. 217, pag. 254.

[6]) Phot. Corr. Bd. 12, pag. 193.

[7]) Gesammtgeb. d. Lichtdrucks 1877, pag. 29.

[8]) Dingl. Polyt. Journ. Bd. 140, pag. 50.

[9]) Martin, Emailphotographie, 1872, pag. 187.

[10]) Phot. Arch. Bd. 18, pag. 37.

[11]) Phot. Corr. Bd. 13, pag. 267.

gewahrt. Werden Lichtdruckplatten, nach dem Belichten und vor dem Auswässern, in Alkohol getaucht, so erhalten sie eine grössere Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung der Farbwalze und der wiederholten Waschungen. Wild[1]) empfahl schon im Jahre 1864 dem Chrombad für Pigmentpapier 10 Proc. Alkohol zuzusetzen, damit die Gelatineschicht leichter und gleichmässiger durchdrungen werde; dasselbe gab Land[2]) an. Vogel[3]), Ott[4]), Geruzet[5]) und Boivin[6]) sprechen sich über den Alkoholzusatz günstig aus. Der zur Sensibilisirung der photolithographischen Papiere bestimmten Ammonchromatlösung setzt Husnik[7]) Weingeist zu, welchen Zusatz er für sehr wichtig erklärt. Vor Kurzem gab Boivin an[8]), dass auf weingeistigen Chrombädern sensibilisirte Pigmentpapiere empfindlicher seien, als solche auf wässerigen, was ich nicht bestätigen kann, denn ich fand sie mit den letzteren gleich empfindlich[9]).

Versucht man eine belichtete Chromatgelatine mit einem alkoholhaltigen Wasser zu entwickeln, so bemerkt man eine Verzögerung des Processes. Mitunter kann dies erwünscht sein; Leipold[10]) entwickelt seine Photoreliefplatten in dieser Weise. Heliographische Platten sollen durch die nachträgliche Waschung mit Alkohol zerklüftet werden und dadurch eine Körnung auf den Bildern entstehen[11]); ähnlich wirkt eine Tanninlösung[12]), oder eine Alaunlösung[13]). Der zur Herstellung der Lichtdruckplatten dienenden Chromatgelatinelösung setzt Husnik[14]) mit Vortheil Weingeist zu. Je mehr Weingeist, desto rascher erfolgt das Trocknen und desto mehr gekörnt erscheinen die Schichten.

Verhalten der belichteten Chromatgelatine gegen Reagentien.

Alle Körper, welche reine Gelatine unlöslich machen, bewirken dies auch bei der Chromatgelatine. Manche Körper aber machen Chro-

---

1) Phot. Arch. Bd. 5, pag. 364.
2) Phot. Arch. Bd. 9, pag. 308.
3) Phot. Mitth. Bd. 14, pag. 25.
4) Phot. Corr. Bd. 14, pag. 178.
5) Phot. News. 1877, pag. 105.
6) Phot. Corr. Bd. 14, pag. 141.
7) Gesammtgeb. d. Lichtdrucks 1877, pag. 138.
8) Phot. Corr. Bd. 14, pag. 141.
9) Géruzet gibt an, dass ein im wässerigen Chrombad sensibilisirtes, dann durch Alkohol gezogenes Pigmentpapier schönere Weissen gibt, als ein in alkoholischem Chrombad sensibilisirtes, was aber irrthümlich ist. Ott meint, dass die Schleierbildung nur für freie Chromsäure hältiges Kaliumbichromat Geltung habe (Die Lichtbildkunst, Dornach, 1878, pag. 11), denn dann entstehe durch den Alkohol Chromoxyd, welches Schleier gibt. Auch dies ist nicht richtig, denn freie Chromsäure findet sich nicht im käuflichen Kaliumbichromat (s. u. pag 52).
10) Phot. Corr. Bd. 11, pag. 184.
11) Horn, Phot. Journ. Bd. 17, pag. 74.
12) Martin, Emailphotographie, 1872, pag. 86.
13) Alaun- und Tanninlösung zum Feuchtwasser beim Lichtdruck gemengt, machen die Schicht härter, widerstandsfähiger und körniger. Die Druckschicht nimmt aber leicht zu viel Schwärze an. Sind mit derartigen Lösungen befeuchtete Lichtdruckplatten einmal eingetrocknet, so schwärzen sie sich nach dem Einwalzen total, auch wenn sie neuerdings befeuchtet wurden. Vergl. pag. 30, 33, 41.
14) Phot. Corr. Bd. 12, pag. 193; Gesammtgeb d. Lichtdrucks 1877, pag. 29.

matgelatine unlöslich, welche auf reine Gelatine nicht wirken; hierher gehören alle jene Körper, welche die Chromsäure zu Chromoxyd reduciren, dann aber machen nicht in erster Linie die reducirenden Körper selbst, sondern nur das durch sie entstandene Chromoxyd die Chromatgelatine unlöslich. In dieser Weise bewirken schwefelige Säure, Schwefelwasserstoff etc. die Unlöslichkeit eines Gemenges von Kaliumbichromat und Gelatine. Deshalb machen auch die Verbrennungsgase des Leuchtgases die Chromatgelatine unlöslich.

Was das Verhalten der belichteten Chromatgelatine anbelangt, so kann behauptet werden, dass sie gegen Wasser nicht so sehr indifferent ist, wie man anzunehmen geneigt ist, wenn man ins Auge fasst, dass die Basis der Chromatphotographie auf das verschiedene Verhalten der belichteten und der nicht belichteten Stellen gegen Wasser zurückzuführen ist. Die Länge und die Intensität der Belichtung ist von grossem Belang in Bezug auf die Unlöslichkeit der Chromatgelatine. (Vergl. pag. 17).

Kurz belichtete Chromatgelatine quillt in kaltem Wasser nicht mehr auf, aber noch in 30° C. warmem; noch länger belichtete Stellen quellen erst bei 100° C. auf, ohne sich zu lösen und erst beim fortgesetzten Digeriren bei der erwähnten Temperatur kann man die Lösung bewerkstelligen. Wasser von verschiedener Temperatur hat eine merklich veränderte lösende Wirkung. Eine schwach exponirte Chromatgelatine löst sich nicht mehr in 30° C. warmem Wasser, wohl aber in 45—50° C. warmem; und Schichten, welche der lösenden Wirkung von Wasser von 60° C. ganz gut widerstehen, lösen sich im siedenden Wasser auf. Ein Chromatgelatinebild muss schon lang belichtet sein, wenn es 5 Minuten lang dem kochenden Wasser Widerstand leisten soll; nach einer tagelangen Belichtung kann man stundenlang mit Wasser kochen, bevor das Anschwellen erfolgt und noch viel später erfolgt die Auflösung. In dieser Beziehung verhält sich also die belichtete Chromatgelatine ganz analog einer mit Chromalaun versetzten (s. pag. 28.) Die Thatsache, dass die Chromatgelatine successive in steigendem Verhältnisse mit der Lichtwirkung unlöslich wird, erklärt die mannigfaltigen Kunstgriffe und Kniffe der Photographen, um schöne Kohlebilder und Lichtdruckplatten zu erhalten.

Die das Kohlebild ausmachende, im Lichte unlöslich gewordene Chromatgelatine, hat noch genug Aufsaugungsvermögen für wässerige Flüssigkeiten, so dass ein solches Bild, welches mit der Lösung eines Körpers übergossen, dann abgespült und schliesslich mit einem Reagens, welches mit dem ersteren ein färbiges Reactionsproduct gibt, behandelt wurde, eine entsprechend verschiedene Farbe annimmt. So lässt sich ein Kohlebild durch aufeinander folgende Behandlung mit Eisensalzen und Gallussäure schwarzviolett, mit Kaliumchromat und Blei gelb etc. färben [1]).

Die meisten Vorschriften empfehlen: die Pigmentbilder mit Wasser, welches nicht wärmer als 40—50° C. ist, zu entwickeln, wie Vogel[2]),

[1]) Eine besonders grosse Anzahl von solchen Färbungsmethoden gab Stefanowski (Phot. Corr. Bd. 14, pag. 77) an. Einige davon sind von practischem Werth, andere aber geben sehr vergängliche Bilder. (Eder, Phot. Corr. Bd. 14, pag. 115.)

[2]) Pigmentdruck, pag. 38.

Schleussner[1]), Marion[2]), Jeanrenaud[3]), Braun[4]) und Wilson[5]); andere rathen eine noch niedrigere Temperatur des Entwicklungswassers an (30—40°), damit man nicht Gefahr lauft, Bildstellen, an welchen nur schwache Lichteffecte zur Geltung kamen, durch wärmeres Wasser zu zerstören, wie Liesegang[6]), Monckhoven[7]), Liébert[8]), Riewel[9]), Turner[10]).

Im Anfange der Pigmentphotographie wendete man öfters heisseres Wasser an, z. B. Swan[11]) entwickelte mit Wasser von 75—90° C., was entschieden schlecht ist.

Entwickelt sich das Kohlebild nicht klar, d. h. ist es in Folge zu langer Exposition schleierig und zu unlöslich geworden, so erhitzt man das Entwicklungswasser stärker, auf 50—60° C.; heisseres Wasser dient also zum Aufhellen, wozu es Wilson[12]), Stefanowski[13]), Liesegang[14]), Monckhoven[15]) u. a. vorschlugen. Von einem bei 30° C. ganz entwickelten Bild nimmt Wasser von 60° C. viele Details weg und Swan[16]) macht aufmerksam, dass Kohlebilder, welche sich bei 38° C. ganz auflösen, sich bei 30° C. recht schön entwickeln können. — Diese Angaben haben nicht nur für den Pigmentdruck, sondern auch für die Photogalvanographie Geltung. Werden photogalvanographische Platten mit sehr heissem Wasser (etwa 65°C.) entwickelt, so erscheint das Bild weniger fein, als wenn man es in lauem Wasser entwickelt hätte[17]).

Säuren und Alkalien wirken auf belichtete Chromatgelatine mehr oder weniger lösend. Behandelt man eine mit heissem Wasser bis zur Farblosigkeit der Waschwässer gewaschene belichtete Chromatgelatine mit kalter verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure, so löst sich noch Chromsäure mit gelber Farbe auf und die Schicht verliert die braungelbe Farbe; dennoch wird nur wenig Chromoxyd ausgezogen, sondern hauptsächlich die Chromsäure.

Versucht man die extrahirte Masse durch weitere Digestion mit verdünnter Salzsäure zu lösen, so geht dies schwierig vor sich und die Lösung enthält Gelatine und Chromoxyd. Eine belichtete und dann mit kalter verdünnter Salzsäure behandelte Chromatgelatine löst sich nachher leichter im heissen Wasser, als wenn man sie nicht mit Salzsäure

---

[1]) Phot. Monatsblätter. Bd. 1, pag. 203.
[2]) Bull. Soc. Franç. Phot. 1868, pag. 98.
[3]) Phot. Arch. Bd. 9, pag. 69.
[4]) Phot. News. 1877, pag. 196.
[5]) Phot. Mitth. Bd. 14, pag. 38.
[6]) Kohledruck. 1877, pag. 79. — Notes Photographiques, 1878, pag. 70.
[7]) Kohlephotographie, 1876, pag. 49.
[8]) Photogr. au charbon, 1876, pag. 57.
[9]) Phot. Corr. Bd. 13, pag. 126.
[10]) Phot. News. 1877, pag. 141.
[11]) Phot. Mitth. Bd. 4, pag. 47.
[12]) Phot. Corr. Bd. 13, pag. 126.
[13]) Ibid. Bd. 14, pag. 79.
[14]) Notes Photograph. 1878, pag. 71.
[15]) Kohlephotographie, 1876, pag. 50.
[16]) Phot. Arch. Bd. 8, pag. 46.
[17]) Scamoni, Beobachtungen im Gebiete der Heliographie. Petersburg 1870, pag. 17.

digerirt hätte. Heisse verdünnte Säuren wirken auflösend, wenn auch langsam; die Chromsäure geht zuerst rasch in Lösung und später successive die Gelatine. Bei dickeren Schichten ist es nicht möglich, alle Chromsäure auf diese Weise zu entfernen. Essigsäure wirkt ähnlich, aber viel langsamer, als die Mineralsäuren.

Ammoniak löst aus der belichteten Chromatgelatine rasch viel Chromsäure, besonders beim Erwärmen; nach einiger Zeit ist alle Chromsäure in die Lösung gegangen, ohne dass bedeutende Mengen von Gelatine beigemengt wären. Der Rückstand ist dann grün und reich an Chromoxyd. Dünne Schichten werden von ammoniakalischem Wasser sichtlich rascher gelöst als von reinem Wasser. Ammonzusatz zum Entwicklungswasser wurde von Jeanrenaud[1]), Monckhoven[2]) vorgeschlagen, um die Entwicklung der Pigmentbilder leichter und rascher zu beendigen und ward von Despaquis[3]) zum Aufhellen der Lichtdruckplatten empfohlen. Batho[4]) zieht zum Aufhellen der überexponirten Pigmentbilder dem sehr heissen Wasser solches von niedrigerer Temperatur mit einigen Tropfen Ammoniak vor. Auch Latschmore[5]) benützt ammoniakalisches Wasser zum Entwickeln der Pigmentbilder. Bei flauen Lichtdruckplatten erhält man noch kräftige Abdrücke, wenn sie einer kurzen Einwirkung von Ammon ausgesetzt werden[6]). — Kohlensaures Ammon wirkt ähnlich, aber etwas langsamer, als Aetzammon[7]).

Kohlensaures Natron und Kali entziehen gleichfalls der belichteten gewaschenen Chromatgelatine ihre Chromsäure, wirken aber energischer lösend auf die Gelatine als Ammoniak, indem sie eine raschere Auflösung bewirken. Die Lösung von Natriumcarbonat im Wasser ist ein vorzügliches Mittel, überexponirte, verschleierte Kohlebilder aufzuhellen. Eine 1—3percentige Lösung verwendet Liesegang[8]), Debenham[9]) und Stefanowski[10]) nahm sie zum Abschwächen von zu lang belichteten Kohlebildern. Eine solche Lösung greift das Leimbild nur langsam an, die Wirkung lässt sich leicht controliren und im gewünschten Moment abbrechen. Ich ziehe das Reagens allen ähnlichen Mitteln zum Aufhellen von Pigmentbildern vor[11]).

Aetzkali und Aetznatron theilen mit den Carbonaten die lösende und Chromsäure entziehende Wirkung, greifen aber die Chromatbilder weit heftiger an, als die vorhin genannten Präparate. Eine concentrirte

---

[1]) Bull. d. l. Société Franç. 1876, pag. 90.
[2]) Phot. Corr. Bd. 13, pag. 127.
[3]) Phot. Arch. Bd. 17, pag. 148.
[4]) Phot. News. 1877, pag. 259.
[5]) Phot. News. 1877, pag. 478.
[6]) Krüger, Phot. Wochenblatt, Bd. 3, N. 31.
[7]) Inglis (Phot. Arch. Bd. 18, pag. 218) meint, Ammoniak greife die überexponirten Kohlebilder so stark an, dass Details verloren gehen. Dies ist bei genügender Verdünnung (0·3 bis 0·5 Proc.) nicht zu fürchten. Die Soda, welche der Genannte vorschlägt, wirkt sogar noch energischer.
[8]) Kohledruck 1877, pag. 51.
[9]) Phot. Corr. Bd. 13, pag. 120.
[10]) Phot. Corr. Bd. 14, pag. 79.
[11]) Inglis (Phot. Arch. Bd. 18, pag. 218.) benützt zum Aufhellen überexponirter Kohlebilder eine Lösung von Natriumbicarbonat in sehr heissem Wasser. Weil aber hiebei unter Entweichen von Kohlensäure Natriummonocarbonat entsteht, so ist sein Mittel mit der Anwendung der Soda zu indentificiren.

Natronlauge löst rasch die belichteten Chromatschichten auf, so dass man sie nach Husnik's Vorschrift[1]) sehr vortheilhaft zum Reinigen von alten Lichtdruckplatten benützen kann. Will man diese Lösung zum Abschwächen von Kohlebildern benützen, so darf man dem Entwicklungswasser nur ein Zehntel vom Gewichte des zu demselben Zwecke zu verwendenden kohlensauren Natron zusetzen. Trotzdem wird man oft von einer allzu rapiden Aufhellung des Bildes überrascht.

Auch Borax wirkt vermöge seiner alkalischen Reaction auflösend ein, aber sehr gelinde, schwächer sogar, als Ammon.

Chlornatrium verhindert nicht nur das Erstarren der heissen Gelatinelösungen beim Erkalten, sondern eine Lösung dieses Salzes wirkt auch viel mehr auflösend auf belichtete Chromatgelatine ein, als reines Wasser. Deshalb wurde auch eine wässerige Chlornatriumlösung zum Aufhellen von überexponirten Kohlebildern benützt[2]); die Wirkung ist viel geringer, als die der Soda.

Cyankalium löst die belichtete Chromatgelatine ziemlich rasch, rascher als kohlensaures Natron. Es kann daher als ein sehr radicales Aufhellungsmittel für Pigmentbilder und Lichtdruckplatten gebraucht werden, jedoch nimmt es oft mehr vom Bild weg, als wünschenswerth ist. Eine Lösung von 1·5 Proc. löst selbst bei 60° dann noch etwas auf, wenn Wasser von 90° C. sich als erfolglos erwies[3]) und entzieht dabei der belichteten Chromatgelatine die gelbe Farbe. Waterhouse[4]) hellt damit zu dunkle Stellen an Lichtdruckplatten auf; gleichzeitig erhöht Cyankalium das Relief. Beim Pigmentverfahren wendet es Liesegang[5]) wegen seiner rapiden Wirkung ungern an. In der Kälte entfernt eine 1 bis 2proc. Cyankaliumlösung aus den Kohlebildern die färbenden Chromproducte. Bei 20 bis 30° C. aber wirkt dieselbe Lösung schon auflösend auf das Leimbild ein[6]). Boivin[7]) legt überexponirte Pigmentbilder in eine heisse oder kalte Cyankaliumlösung und wäscht dann in sehr heissem Wasser. — Ich glaube, man sollte überhaupt von der Anwendung des Cyankaliums in der Chromatphotographie, schon wegen seiner Giftigkeit, ganz absehen.

Bemerkenswerth ist, dass jede alkalische Entwicklungsflüssigkeit nicht zu concentrirt sein darf, sonst erzeugt sie an den Leimbildern Runzeln[8]) und macht sie körnig[9]).

Mit besonderer Vorliebe werden beim Entwickeln der Chromatbilder dem Wasser verdünnte Säuren zugesetzt. Dadurch wird ihnen nicht nur der grösste Theil der Chromsäure entzogen, welche Eigenschaft Leth[10]), Wyard[11])

---

[1]) Phot. Arch. Bd. 16, pag. 155; Gesammtgeb. Lichtdr., 1877.
[2]) British Journ. of. Phot. 16. Juli 1869.
[3]) Jeanrenaud, Bull. Soc. Franç. Phot. 1869, pag. 319. Phot. Arch. Bd. 11, pag. 34. Mitth. Bd. 4, pag. 296.
[4]) Phot. Arch. Bd. 14, pag. 119. — Phot. News. 1873, pag. 385 und 127.
[5]) Kohledruck, 6. Aufl., pag. 81.
[6]) Jeanrenaud, Bull. Soc. Franç. Phot. 1873, pag. 70.
[7]) Phot. Corr. Bd. 13, pag. 130.
[8]) Monckhoven, Phot. Corr. Bd. 14, pag. 79.
[9]) Jacobi, Phot. Arch. Bd. 18, pag. 34.
[10]) Phot. Corr. Bd. 1, pag. 37.
[11]) Martin, Emailphotogr., 1872, pag. 62.

zur Entfernung von Chrom aus den Emailphotographien benützten und Monckhoven[1]), Liesegang[2]) bewog, das Alaunhärtebad mit Schwefelsäure anzusäuern, um die Pigmentbilder von Chromsäure zu befreien, sondern auch die Löslichkeit im heissen Wasser befördert. Wenn sich Pigmentbilder schwierig entwickeln oder die Bilderzeugung auf photogalvanographischen Platten durch heisses Wasser nicht recht vorwärts gehen will, so setzt man mit Vortheil dem Entwicklungswasser etwas wenig, etwa 1 % Schwefelsäure oder Salzsäure zu und die Operation wird mit Leichtigkeit und Feinheit vor sich gehen. Monckhoven[3]) führte diese saure Entwicklung ein, sie wurde von Liesegang[4]) und besonders Riewel[5]) mit vollstem Recht warm befürwortet. Ein Nachgilben der sauer (mit Salzsäure) entwickelten Kohlebilder, wie dies Jeanrenaud[6]) fürchtet, tritt auch nach längerer Zeit nicht ein. Ich meine, es ist nicht überflüssig zu erwähnen, dass die saure Entwicklung der Chromgelatinebilder mit denen der Silbernegative nichts als den Namen gemein hat; im ersteren Fall beruht die Wirkung der Säure auf einer Erhöhung der Löslichkeit der Gelatine, im letzteren auf einer verzögerten Reduction.

Salpetersäure wurde von Leth[7]), Avet[8]) u. A. zu demselben Zwecke wie Schwefelsäure und Salzsäure benützt, doch sind die letzteren Säuren vorzuziehen, weil sie die Gelatine weniger angreifen und die Details besser wahren. Verdünnte Salpetersäure (1:6) auf eine Lichtdruckplatte gepinselt, vermindert das Relief und befördert das Kommen der feinsten Töne[9]).

Concentrirte schwefelige Säure wurde von Garnier-Salomon[10]) zum Aufhellen der Pigmentbilder vorgeschlagen. Die Schwierigkeit, diesen unangenehm riechenden Körper sich zu beschaffen — den ich übrigens wirksam fand — dürfte wohl seiner Einführung in die Praxis im Wege stehen, sowie die Thatsache, dass die schwefelige Säure sehr rasch Schwefelsäure bildet, welche energischer wirkt; man arbeitet somit unsicher.

Ganz frisches Chlorwasser wirkt fast nicht aufhellend, nur älteres, welches schon Salzsäure gebildet hat.

Chlorkalk löst die Kohlebilder nach und nach auf und wurde von Liesegang[11]), Bernhardt[12]), Johnson[13]) zum Aufhellen benützt, demselben aber später von Liesegang das kohlensaure Natron, welches langsamer wirkt, vorgezogen.

---

[1]) Kohlephotographie, pag. 51.
[2]) Kohledruck, pag. 32.
[3]) Phot. Corr. Bd. 13, pag. 127. Ibid. Bd. 13, pag. 112.
[4]) Kohledruck, pag. 114.
[5]) Phot. Corr. Bd. 13, pag. 216.
[6]) Bull. Soc. Franç. Phot. 1869, pag. 319.
[7]) Phot. Corr. Bd. 1, pag. 37.
[8]) Phot. Arch. Bd. 7, pag. 156.
[9]) Waterhouse, Phot. Arch. Bd. 14, pag. 119. — Phot. News, 1873, pag. 385.
[10]) Phot. Arch. Bd. 12, pag. 3.
[11]) Phot. Corr. Bd. 5, pag. 89.
[12]) Phot. Arch. Bd. 9, pag. 110.
[13]) Phot. Arch. Bd. 11, pag. 192.

Milder als die unorganischen Säuren, und in weniger hartnäckigen Fällen recht gut, wirken die organischen Säuren. (Vergl. pag. 6.)

Citronensäure wurde von Waterhouse[1]) und Husnik[2]) zum Aufhellen von photolithographischen Papieren und Lichtdruckplatten benützt, zu demselben Ende auch Kleesalz[3]); beide Salze mit Erfolg. Essigsäure wirkt zu schwach.

Gewisse Körper begünstigen die Annahme der Schwärze auf Lichtdruckplatten, andere erschweren sie. Waterhouse[4]) machte über diesen Gegenstand ausführliche Mittheilungen. Die Bichromate der Alkalien, Alaun, (vergl. pag. 35) Metallsalze, besonders die löslichen Chloride (Eisen, Kupfer, Quecksilber) befördern die Annahme der Farbe auf damit befeuchteten Druckplatten. Pottasche, Borax und Cyankalium wirken klärend (bei zu grosser Concentration lösend), ebenso Ammoniak, Weinsäure, Citronensäure, Oxalsäure, Phosphorsäure und Carbolsäure. — Verdünnte Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure erleichtern die Annahme der Schwärze an den belichteten Stellen. — Natriumacetat, Natriumhyposulfit, Chlorcalcium, Chlorzink und Chlornatrium erhalten die Platten nach dem Druck feucht, ohne dass sie klebrig werden oder verfaulen[5]). Weinsäure ertheilt den Schichten ein Korn, welches die anderen aufhellenden Agentien nicht bewirken.

Lichtdrukplatten in eine 6 percentige Chlorzinklösung getaucht, werden consistenter und halten mehr Abdrücke aus; zugleich bleiben die Lichter klar und weiss[6]).

Später empfahl Waterhouse[7]) besonders eine 20 percentige Citronensäurelösung als Aufhellungsmittel für Lichtdruckplatten (bes. Stichreproductionen).

Verhalten der Gelatine gegen verschiedene Chromate.

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde immer nur von Kaliumbichromat als sensibilisirenden Zusatz zur Gelatine gesprochen. Dies geschah aus dem Grund, weil das Verhalten der Kaliumbichromatgelatine typisch ist für alle anderen Salze. Dennoch zeigt es sich, dass bei der Anwendung von verschiedenen Chromaten mannigfaltige Variationen zum Ausdruck kommen, welche bei der Beschreibung der Wirkung der verschiedenen Agentien eingeschoben, die Darstellung der ohnedies verwickelten Verhältnisse ihrer Uebersichtlichkeit beraubt hätten.

Die sauren Chromate des Kaliums, Natriums, Ammoniums, Lithiums und Magnesiums verhalten sich gegen die wässerigen Lösungen von Ge-

---

[1]) Phot. Corr. Bd. 11, pag. 18 und 36.

[2]) Gesammtgeb. d. Lichtdr., 1877, pag. 54.

[3]) Husnik, ibid., pag. 54.

[4]) Phot. News, 1873, pag. 385.

[5]) Das Feuchterhalten der Lichtdruckplatten in den Schnellpressen ist von Wichtigkeit. Die zerfliesslichen Salze allein genügen hiezu nicht, sondern es muss Glycerin nebst jenen angewendet werden. Ausser den oben erwähnten Salzen leistet auch Chlormagnesium gute Dienste. Sind die Salzlösungen zu concentrirt, so werden die Schichten zu mürbe. Vergl. (Chlorcalcium) pag. 34, und (Glycerin) pag. 86. Amoniakgehalt des Feuchtwassers wirkt günstig; Chlorcalcium scheint nicht vortheilhaft zu sein. Ein gutes Feuchtwasser erlaubt nach einmaligem Befeuchten 20 bis 100 maliges Einschwärzen und Abdrucken.

[6]) Phot. Corr. Bd. 11, pag. 242.

[7]) Phot. News, 1874, pag. 4.

latine, Gummi arabicum, Albumin etc. anfänglich genau so, wie die neutralen Salze. Beim längeren Kochen bewirken alle Bichromate die Unlöslichkeit, die Monochromate aber wirken gar nicht ein; dasselbe Verhalten zeigen sie, wenn sie nach dem Eintrocknen längere Zeit im Dunkeln aufbewahrt werden. Alle die Einflüsse wie Wärme, Feuchtigkeit etc. können die Löslichkeit nicht beeinflussen. Es ist eine interessante und wichtige Thatsache, dass die Monochromate der fixen Alkalien, sowie des Magnesiums mit Gelatine, Zucker oder anderen organischen Substanzen gemengt, sehr wenig lichtempfindlich sind. Ich finde in den neueren Schriften nirgends hervorgehoben, dass schon Ponton[1]) im Jahre 1839 diese Beobachtung machte, als er Papier mit Kaliummonochromat tränkte und dem Lichte aussetzte. Liesegang[2]) fand später die Monochromate des Kaliums, Natriums, Lithiums und Magnesiums in Gemengen mit Gelatine als lichtunempfindlich. Als aber Monckhoven[3]) behauptete, das Kaliummonochromat sei im Pigmentdruck gut, ja besser als Kaliumbichromat, weil es löslicher als dieses sei, kam die Sache in ein schwankendes Licht.

Ich wiederholte daher die Versuche, indem ich Pigmentpapier auf einer 5 % Kaliummonochromatlösung schwimmen liess und nach dem Trocknen exponirte, andererseits aber eine Glasplatte mit Gelatine, welche in 10 % Kaliummonochromatlösung aufgequollen war, belichtete. Ich konnte auf keiner von beiden Schichten nach eintägiger Lichtwirkung einen deutlichen Eindruck bemerken. Pigmentpapiere, welche auf einer 3procentigen Monochromatlösung sensibilirt sind, müssen etwa 20—50 mal so lang belichtet werden, als Papiere, welche auf einem ebenso starken Bichromatbad sensibilisirt wurden, wenn die beiden dieselbe Intensität aufweisen sollen. Ott[4]) sagt, Lösungen von Kaliummonochromat liefern sehr haltbare, aber wenig empfindliche Papiere und er will eine 2percentige Lösung dieses Salzes im Sommer zum Sensibilisiren der Pigmentpapiere verwenden. Ich halte diesen Vorschlag nicht für praktisch, denn es lassen sich wohl sehr haltbare, aber dafür ungebührlich unempfindliche Papiere darstellen. Braun[5]) überschätzt die Lichtempfindlichkeit des Kaliummonochromates in Verbindung mit Gelatine, wenn er angibt, dasselbe sei fast so empfindlich wie Chlorsilber; er empfiehlt ein Gemenge von Kaliummono- und bichromat zum Sensibilisiren von Pigmentpapieren, welche dann haltbarer, wenn auch weniger empfindlich, wie die auf reinem Bichromat sensibilisirten sind. Ich halte die mit Monochromat sensibilisirten Pigmentpapiere für 7—10 mal unempfindlicher, als Chlorsilberpapier. — Zur Präparation von Lichtdruckplatten wendete Monckhoven[6]) das Kaliummonochromat an (er setzte davon die Hälfte des Gewichtes der Gelatine zu). Ich bin überzeugt, dass auch auf diesem Gebiete das Monochromat keinen Eingang in die Praxis finden wird.

---

[1]) Dingl. Polyt. Journ. Bd. 74, pag. 65.
[2]) Phot. Arch. Bd. 9, pag. 246.
[3]) Phot. Arch. Bd. 9, pag. 224.
[4]) Phot. Monatsbl. Bd. 1, pag. 361.
[5]) Phot. Wochenbl. Bd. 3, Nr. 42.
[6]) Bull. Soc. Franç. Phot. 1871, pag. 197.

Von diesem Gesichtspunkte aus verwerfe ich das Abstumpfen der Kaliumbichromatlösung mit kohlensaurem Natron, wie dies für die Sensibilisirungsbäder der Pigmentpapiere in neuerer Zeit vorgeschlagen wurde von Jastrzembski[1]), Debenham[2]), Jacobi[3]), Kremer[4]), Liesegang[5]), um im Kohledruck (besonders im Sommer) günstige Resultate zu erlangen. Ein solcher Sodazusatz kommt der Entfernung eines Theiles des wirksamen Chromates gleich, denn jedes Molecul neutralisirtes Kaliumbichromat hat die Lichtempfindlichkeit in hohem Masse verloren und ist beim ganzen Process fast unwirksam. Praktische Versuche, sowie Monckhoven's[6]) und Stefanowski's[7]) Angaben, Sodazusatz zum Chrombad schwäche nur dessen Wirkung und wirke einer simplen Verdünnung mit Wasser gleich, bestätigen die Richtigkeit meiner Ansicht.

Eine eigenthümliche Erscheinung ist es, dass nur das Monochromat des Ammons von der Regel: dass die Monochromate nicht lichtempfindlich sind, eine Ausnahme macht. Das Ammon ist an die Chromsäure sehr lose gebunden, so dass es während der durch Licht bewirkten Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd entweicht. Auch ist das Monochromat sowohl in seiner wässerigen Lösung, als in krystallisirter Form, sehr unbeständig und verliert beständig Ammon, so dass die Chromatgelatinen, wenn sie nicht mit ganz besonderen Vorsichtsmassregeln behandelt wurden, bei ihrer Exposition zum grossen Theil aus Ammoniumbichromat bestehen.

Dieser Umstand tritt durch folgendes Experiment deutlich hervor: Wird eine Lösung von Kaliumbichromat mit Kalilauge neutralisirt, mit Gelatine etc. gemischt und nach dem Trocknen exponirt, so erhält man kein Lichtbild. Nimmt man die Neutralisation (bis zur Hellgelbfärbung) mit Ammon vor, so erweist sich die Chromatgelatine gegen Licht gerade so empfindlich, wie gewöhnliche Kaliumbichromat-Gelatine. Verfolgt man bei diesem Process den Verlauf weiter, so findet man, dass Kaliumbichromat durch organische Substanzen unter Bildung von Chromoxyd und Monochromat zerlegt wird (s. pag. 58). Die in dem letzteren enthaltene Chromsäure ist — wie wir oben gesehen haben — nur mehr schwer reductionsfähig, also für den photographischen Process wenig wirksam und fast verloren.

Das Ammoniumbichromat wird durch organische Substanzen anfangs gleichfalls unter Bildung von Monochromat und Chromoxyd zerlegt; das entstandene Ammoniummonochromat aber ist in Verbindung mit Gelatine gerade so lichtempfindlich, wie das Bichromat, und die Reduction schreitet — bei genügend langer Lichtwirkung — so lange fort (unter Entwicklung von Ammon), bis alle Chromsäure zu Chromoxyd reducirt ist. Diese Eigenschaft macht das Ammoniumchromat werthvoll, denn bei diesem ist die ganze Chromsäure photographisch verwerthbar, beim Kali-

---

[1]) Phot. Corr. Bd. 14, pag. 89; Phot. Arch. Bd. 18, pag. 185.
[2]) Phot. Corr. Bd. 13, pag. 130.
[3]) Phot. Arch. Bd. 18, pag. 34.
[4]) Phot. Arch. Bd. 18, pag. 96.
[5]) Kohledruck, 6. Aufl. pag. 81. — Notes Photogr. 1873, pag. 87. Er setzt 10—20% Soda dem Kaliumbichromat zu.
[6]) Phot. Arch. Bd. 17, pag. 70.
[7]) Phot. Corr. Bd. 1, pag. 129.

salz nur die Hälfte. Die mit Ammoniumchromat präparirten Platten werden daher bei gleichem Chromgehalt und lange fortgesetzter Belichtung unlöslichere und intensivere Platten liefern, als die mit Kaliumbichromat präparirten. In wie weit diese Thatsache bei der Praxis ins Gewicht fällt, wird weiter unten dargelegt.

Eine ängstliche Festhaltung der Concentration der Chrombäder oder des Chromzusatzes zur Gelatine der Lichtdruckplatten ist nicht geboten. Man braucht nicht so ängstlich zu sein bei der Vertauschung des Kaliumchromates mit dem Ammonsalz, wie etwa bei der Anwendung von Jodsalzen im Negativcollodion. Gewisse Grenzen dürfen aber dennoch nicht überschritten werden, wie ich oben zeigte.

Die Atomgewichte des Ammoniumbichromates und des Kaliumbichromates sind immerhin verschieden genug, um beim Vertauschen des einen Salzes durch das andere berücksichtigt werden zu müssen. Die Formel ergibt uns, dass 12 Gewichtstheile Ammoniumbichromat mit 15 Gewichtstheilen Kaliumbichromat äquivalent sind. In Anbetracht des Umstandes, dass im Ammoniumbichromat das Doppelte der Chromsäure verwerthbar ist, gegenüber dem Kaliumsalz, gestalten sich die Verhältnisse noch günstiger, und vom theoretischen Standpunkte sollten 6 Gewichtstheile Ammoniumbichromat im Stande sein 15 Gewichtstheile des Kaliumbichromates zu ersetzen. Dieses Verhältniss stimmt nicht ganz mit meinen praktischen Versuchen überein; denn ich fand, dass in der Gelatine 2 Gewichtstheile Ammoniumbichromat etwa soviel wirken wie 3 Gewichtstheile Kaliumbichromat, d. h. dass dann die gleiche Empfindlichkeit im Licht und derselbe Unlöslichkeitsgrad bei gleicher Lichtwirkung erreicht wird.

Wenn auch das Kaliumbichromat thatsächlich nicht in demselben Masse photographisch ausgenützt werden kann, wie das Ammoniumsalz, so bemerkt man doch in der photographischen Praxis keinen in die Augen springenden Vorzug des letzteren vor dem ersteren. Der Grund ist der, dass man die Exposition selten, oder nie so weit treibt, dass alles Bichromat im Lichte zersetzt wird. Obgleich das Kaliumbichromat weniger Chromsäure abgeben kann, als die äquivalente Menge Ammoniumchromat, so ist doch die in dem ersteren disponible Menge der Chromsäure mehr als ausreichend, um den Bildprocess zu Ende zu führen, und darum fallen die obigen theoretischen Betrachtungen in der Praxis nicht voll ins Gewicht und sie haben nicht jene hohe Bedeutung, welche ihnen Husnik [1]) beilegt. Deshalb erringt auch das Ammoniumbichromat keinen Sieg über das Kaliumchromat, denn man kann mit diesem dasselbe wie mit dem ersteren erreichen. Wohl hat das Ammoniumsalz einige Vorzüge vor dem letzteren, doch sind dieselben keineswegs derartige, dass sie die Anwendung des Kaliumsalzes verringern würden; mit Recht wird, bei den jetzigen Preisverhältnissen, das Kaliumbichromat weit häufiger als das Ammoniumsalz angewendet.

Das Ammoniumbichromat wird beim Kochen der wässerigen Lösung nach und nach zerlegt unter Bildung von Chromoxyd. Die Mischung mit Gelatine wird nach viel kürzerem Sieden unlöslich, als beim Kaliumsalz und die lufttrockene Schicht wird bei wenige Mi-

[1]) Gesammtgebiet des Lichtdrucks, 1877, pag. 165.

nuten andauerndem Erhitzen auf 100° C. unlöslich; ja selbst Trocknen bei 60° C. bewirkt schon die Unlöslichkeit, während Kaliumchromatgelatine sie unter denselben Verhältnissen noch lange bewahrt. Diese grosse Zersetzlichkeit bei erhöhter Temperatur ist ein unangenehmer Umstand. Nach diesen Beobachtungen ist auch Towlers Vorschrift [1]), man solle Ammoniumchromat und Gelatine eine Zeit lang kochen, dann die Schicht bei 100° C. trocknen, nicht empfehlenswerth, denn es tritt dann bedeutende Unlöslichkeit ein. Die mit Ammonsalzen chromirten photographischen Schichten sind also leichter zersetzlich, als die mit Kaliumchromat sensibilisirten.

Eine raschere Zersetzung des bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrten, mit Ammoniumchromat sensibilisirten Pigmentpapieres gegenüber dem mit Kaliumbichromat präparirten, scheint mir nicht einzutreten, keinesfalls aber sind dieselben haltbarer, als die mit Kalisalz sensibilisirten, was ich im Gegensatz zu Despaquis', Geymets, Alkers [2]) und Boivins [3]) Angaben hervorhebe.

Das Ammoniumbichromat ist etwas lichtempfindlicher in Verbindung mit Gelatine als Kaliumbichromat, sobald man die Salze bei den Parallelversuchen in den chemisch-äquivalenten Mengen, auf je 15 Theile des letzteren 12 Theile des ersteren, zusetzt. Wir haben oben gesehen, dass aus chemischen Gründen eine noch kleinere Menge des Ammoniumsalzes beim photographischen Process ebensoviel wirkt, als das Kaliumbichromat. Es ist also dann nichts Merkwürdiges, wenn gleiche Gewichtstheile der beiden Salze in der Mischung mit Gelatine eine erhebliche Differenz in der Empfindlichkeit zeigen, enthalten sie ja doch nicht die gleiche Menge wirksamer Chromsäure.

Eine mit Ammoniumbichromat sensibilirte Gelatine ist nach meinen Versuchen $1^1/_2$—2mal empfindlicher als eine mit demselben Gewichte Kaliumsalz sensibilisirte. Ich fand also keinen so starken Unterschied wie Husnik [4]), welcher die erstere für dreimal empfindlicher angibt. Dass in diesem Sinne das, so viel mir bekannt, in der Photographie zuerst von Rousseau und Masson [5]) 1857 angewendete Ammoniumbichromat empfindlichere Schichten als das Kalisalz gibt, fanden auch Towler [6]), Liesegang [7]), Martin [8]), Markl [9]) u. A., und widerlegten, in Uebereinstimmung mit meinen Versuchen, die Angabe Boivin's [10]), nach welcher Ammoniumsalz weniger empfindliche aber haltbarere Pigmentpapiere geben soll, und die Angabe Bollmann's [11]), welcher beide Salze für gleich empfindlich hält.

Ein Umstand ist bei dem jetzt im Pigmentverfahren gebräuchlichen Zusatz von Alkohol zu den Chrombädern von Bedeutung: dass Ammon-

---

[1]) Phot. Arch. Bd. 13, pag. 169.
[2]) Emaux photographiques, Paris, pag. 16.
[3]) Phot. Arch. Bd. 7, pag. 245 und Bd. 9, pag. 139.
[4]) Gesammtgebiet des Lichtdrucks, pag. 165.
[5]) Dingl. Polyt. Journ. Bd. 140, pag. 150. — Martin, Emailphot. 1872, pag. 137.
[6]) Phot. Mitth. Bd. 3, pag. 233.
[7]) Phot. Arch. Bd. 6, pag. 105.
[8]) Handb. der Photogr., 1865, pag. 164.
[9]) Phototypie, 1870, pag. 17.
[10]) Phot. Corr. Bd. 14, pag. 141.
[11]) Darstellung der Kohlebilder, 1862, pag. 16.

bichromat in wässerigem Alkohol viel löslicher, als das Kalisalz ist; man kann den Ammoniumchromatbädern viel mehr Weingeist zusetzen, ohne eine Salzausscheidung befürchten zu müssen, welche beim Kaliumbichromat leicht eintreten kann. Ueber den Einfluss der Natur des Chromates auf dessen grösstmöglichen Zusatz zur Gelatine siehe oben (pag. 8.)

Das Ammoniumbichromat ist besonders von Woodbury[1]), Husnik[2]) und Rodrigues[3]) zu dem photographischen Druckverfahren, von Despaquis in der Photogravure[4]) angewendet worden. (Vergl. pag. 9). Geymet und Alker[5]) wenden zu ihren Chromatgummischichten für Emailbilder Ammoniumbichromat an, weil sie das Gemenge im Dunklen für haltbarer halten und intensivere Abdrücke bekommen, als wenn sie das Kalisalz benützen. Ausserdem findet sich Ammoniumbichromat in den Einstaubrecepten von Garnier-Salomon[6]), Window[7]), Lucy Fossarieu[8]), Joubert[9]), Vogel[10]), sowie in den Vorschriften für Photolithographie (mit Albumin, Gummi etc.) von Morvan[11]), Märkl[12]) und für Photoplastik von Baratti[13]) u. A.

Besonders zu Beginn der Chromatphotographie finden sich zahlreiche Recepte mit Ammoniumbichromat in allen Zweigen der Photographie. Gegenwärtig scheint das Ammoniumsalz weniger angewendet zu werden.

Im Pigmentdruck hat, nach meinen Erfahrungen, das Ammoniumbichromat keine Vorzüge vor dem Kaliumbichromat[14]); nach Vogel[15]) bewährt es sich im Pigmentdruck überhaupt nicht.

Ich kann in Anbetracht dieser zusammengefassten Verhältnisse die Anwendung des Ammoniumsalzes wohl empfehlen, finde aber, dass sich so ziemlich all' dasselbe mit dem Kaliumbichromat erreichen lässt, und der praktische Photograph bei diesem bleiben solle.

Wie erwähnt, haben die Monochromate der Alkalien die Eigenschaft, auch nach langem Liegen der Chromatgelatine im Dunkeln, die Löslichkeit der Gelatine nicht zu beeinträchtigen, ebenso wenig beim Liegen an feuchter oder heisser Luft. Um die im Finstern aufbewahrten Chromatgelatinen möglichst haltbar zu machen, würden sich also Monochromate sehr empfehlen. Leider sind Kalium- und Natriummonochromat in Gemengen mit organischen Substanzen nicht besonders lichtempfindlich. Man kann aber derartige Gelatinegemenge viele Wochen hindurch im Dunkeln (um der eventuellen, wenn auch äusserst langsamen Lichtwirkung vorzubeugen) aufbewahren und die, trotzdem noch völlig löslichen Platten,

---

1) Phot. Arch. Bd. 16, pag. 159.
2) Gesammtgebiet des Lichtdrucks, pag. 29.
3) La section photogr. et artist. Lisbonne, 1877, pag. 36.
4) Phot. Wochenbl. Bd. 3, Nr. 33.
5) Emaux photographiques, Paris, 1868, pag. 14.
6) Phot. Arch. Bd. 12, pag. 3.
7) Phot. Arch. Bd. 12, pag. 72.
8) Phot. Arch. Bd. 10, pag. 292. — Davanne, Progrès de la phot. 1877, pag. 138.
9) Bollmann, Darstellung der Kohlebilder. 1862, pag. 40.
10) Martin, Emailphotogr. 1872, pag. 56.
11) Horn, Phot. Jour. Bd. 21, pag. 82.
12) Martin, Emailphotogr. 1872, pag. 121.
13) Phot. Arch. Bd. 8, pag. 29.
14) Ebenso Davanne, Les Progrès de la Photogr. Paris. 1877, pag. 117.
15) Phot. Mitth. Bd. 14, pag. 25.

lichtempfindlich machen, wenn man sie den Dämpfen von Essigsäure aussetzt. Die hellgelbe Farbe wird nach und nach unter Bildung von Bichromat und essigsaurem Kali rothgelb, und die Gelatine ist jetzt lichtempfindlich, wie eine ganz frische Bichromatgelatine. Die Klebrigkeit, welche sie beim Dämpfen erhielt, verliert sie nach einer Stunde. — Ob dieses Verfahren in der Praxis mit Erfolg ausführbar ist, kann ich gegenwärtig noch nicht aussprechen.

Von allen Monochromaten ist das Ammonsalz das einzige, welches sehr lichtempfindlich ist und dennoch die Haltbarkeit, gemengt mit Gelatine, mit den anderen Monochromaten theilt. Der Zusatz von Ammoniak zum Ammoniumbichromat ist auch in der Praxis des Lichtdruckes mit Erfolg angewendet worden, denn die mit einer solchen Lösung präparirten Gelatineschichten lassen sich viel länger im Dunkeln aufbewahren, und bewahren ihre Empfindlichkeit länger, als solche ohne Ammon. So empfahl Liesegang[1]) das einfach chromsaure Ammoniak und die Ammonräucherung von, mit Bichromat sensibilisirten, Gelatineschichten, um sie längere Zeit im sensibilisirten Zustand unverändert zu erhalten.

Der Gedanke, in dem leicht rein zu beschaffenden Kaliumbichromat die Hälfte der Chromsäure an Ammon zu binden, um auf diese Weise ein Doppelsalz, in Kaliummonochromat mit Ammoniummonochromat zu erhalten, welches haltbarer aber ebenso empfindlich ist wie Kaliumbichromat, ist daher ein sehr fruchtbarer. Kopp[2]) empfahl zuerst, das Kaliumammoniumchromat in der Photographie zu verwenden. Es ist leicht durch Versetzen einer heiss gesättigten Kaliumbichromatlösung mit Ammon bis zur Hellgelbfärbung und dem darauffolgenden Aussetzen in der Winterkälte nach Johnson[3]), oder durch Erkaltenlassen einer mit Ammon neutralisirten kochend gesättigten Kaliumbichromatlösung, Kaliumammoniumchromat in hellgelben, an der Luft unter Ammonverlust roth werdenden Krystallen zu erhalten. Ich erhielt es ausserdem durch langsame Fällung einer ammoniakalischen Kaliumbichromatlösung mit starkem Alkohol, in hübschen Krystallen.

Man braucht sich das Doppelsalz für die photographische Verwendung nicht erst krystallisirt darzustellen, sondern setzt zur Kaliumchromatlösung so lange Ammon, bis die Lösung hellgelb ist, und benützt diese Lösung zum Chromiren der Gelatine. Ein Gemenge von Kaliumammoniumchromat mit Gelatine ist viel heller gefärbt, als das von Bichromat, während die belichteten Stellen fast gleich dunkel werden. Durch die auffallendere Farbenveränderung im Licht im Vergleich mit einer mit Kaliumchromat sensibilisirten Gelatine kann man zur Annahme verleitet werden, das Kaliumammoniumchromat gebe empfindlichere Schichten als das Kaliumbichromat, wie von mancher Seite auch angegeben wurde. Dies ist nicht der Fall, sondern beruht auf einer Farbentäuschung, weil Braun auf dem Hellgelb mehr contrastirt, als auf dem Rothgelb des Kaliumbichromates. Wäscht man das Chromat aus und versucht die Lichtdruckplatte durch Einschwärzen oder Lösung der unveränderten Partien in heissem Wasser zu entwickeln, so wird man keinen Unterschied in der Wirkung beider Salze bemerken.

---

[1]) Phot. Arch. Bd. 6, pag. 103 und Bd. 11, pag. 246.
[2]) Polyt. Centr.-Bl., 1865, pag. 187.
[3]) Journ. prakt. Chem. Bd. 61, pag. 164.

Nach Liesegang [1]) ist das Kaliumammoniumchromat und Kaliumbichromat mit Gelatine gleich empfindlich, das erstere macht aber die sensibilisirten Schichten viel haltbarer und ist deshalb auch von Carey Lea [2]), Schaarwächter [3]), Markl [4]), Lemling [5]), Wilson [6]), Creifelds [7]) sehr empfohlen worden. Auch meine Versuche ergaben dasselbe Resultat. Besonders im Lichtdruck und in der Photogalvanographie halte ich die Anwendung des Kaliumammoniumchromates für sehr vortheilhaft und demKaliumbichromat vorzuziehen, weil die Schichten nicht so leicht freiwillig unlöslich werden, was besonders bei jenen Verfahren, in welchen die unveränderte Gelatine in heissem Wasser gelöst wird, von Wichtigkeit ist. Man kann das Doppelsalz leicht erhalten, wenn man der Lösung des zu verwendenden Kaliumbichromates Ammoniak bis zur Hellgelbfärbung zusetzt; die so erzeugten lichtempfindlichen Schichten haben an Empfindlichkeit nichts verloren, aber an Haltbarkeit viel gewonnen.

Oben wurde erwähnt, dass ammoniakalisches Wasser dünne Gelatineschichten angreift (pag. 37). Im Pigmentverfahren haben wir es mit sehr zarten Gelatinestellen zu thun. Da das Doppelsalz stark alkalisch reagirt, so macht es in diesem Falle das Bild körnig und netzartig und schadet den Bildern, weshalb es zum Kohledruck nicht verwendbar ist [8]). Die im Pigmentverfahren angewendeten Kaliumbichromatbäder werden daher nach Turner [9]), Monckhoven [10]), Sawyer [11]), Boivin [12]), Autotyp Company [13]), Liébert [14]), Richard [15]), Lambert [16]), mit einer zur völligen Neutralisation bei Weitem nicht hinreichenden Menge Ammoniak versetzt, wodurch die Eigenschaften des Pigmentpapieres (besonders im Sommer) wesentlich gebessert werden, dessen Haltbarkeit gewinnt [17]) und die alkalische Reaction des Bades ihm noch nicht schadet. Denselben Zweck erreicht man durch den Zusatz von kohlensaurem Ammon, welches Salz von Monckhoven [18]), Ferrier [19]), Merkel [20]) zu diesem Ende vorge-

[1]) Phot. Arch. Bd. 6, pag. 103.
[2]) Phot. Arch. Bd. 6, pag. 416; Bd. 8, pag. 52.
[3]) Phot. Corr. Bd. 8, pag. 108.
[4]) Phototypie, 1870, pag. 21.
[5]) Photoverrotypie, 1870, pag. 21.
[6]) Phot. Arch. Bd. 9, pag. 185.
[7]) Phot. Monatsbl. Bd. 1, pag. 189.
[8]) Johnson hatte zum Sensibilisiren der Pigmentpapiere Kaliumammoniumchromat benützt. (Bull. Soc. Franç. Phot. 1870, pag. 283.) Ebenso Wilson, Phot. Arch. Bd. 9, pag. 184.
[9]) Phot. News, 1877, pag. 91.
[10]) Phot. Corr. Bd. 13, pag. 127.
[11]) Phot. Mitth. Bd. 13, pag. 167.
[12]) Phot. Arch. Bd. 18, pag. 76.
[13]) Liesegang, Kohledruck, 6. Aufl., pag. 28.
[14]) Photogr. au charbon, 1876, pag. 21.
[15]) Phot. Arch. Bd. 18, pag. 195.
[16]) Phot. Arch. 1877, pag. 86.
[17]) Ott verwirft den Ammonzusatz zum Chrombad (Phot. Monatsbl. Bd. 2, pag. 362), weil er glaubt, dass in Folge der „Zersetzlichkeit der Ammonsalze“ auch das Verderben des Pigmentpapieres beschleunigt werde. Diese Ansicht ist irrthümlich.
[18]) Liesegang, Kohledruck, pag. 28.
[19]) Phot. Arch. Bd. 11, pag. 171.
[20]) Phot. Monatsbl. Bd. 1, pag. 189.

schlagen wurde, natürlich ohne anderen Effect, als den des Ammoniaks. Dass Jacobi[1]) nach Ammonzusatz zum Chrombad der Pigmentpapiere, die letzteren lederartig erhielt und nach Jastrzembski[2]) in demselben Falle ein Runzeligwerden der Leimschicht, während des Entwickelns, begünstigt wird, hat wohl seinen Grund in einem vorhandenen Ueberschuss von Ammoniak. Aber wegen des eventuellen Eintretens der „Grisseln" auf den Kohlebildern, den jedenfalls vortheilhaften Ammonzusatz, wie Friedlein[3]) vorschlägt, ganz wegzulassen, halte ich nicht für rationell, ebensowenig wie die Zweifel Waldack's[4]), Ammonzusatz schwäche die sensibilisirende Kraft des Kaliumbichromatbades (Pigmentdruck), begründet sind.

Zu bemerken ist, dass ein Ueberschuss von Ammoniak im Kaliumbichromatbad (richtiger im Kaliumammoniumchromatbad) bei dem Lichtdruck und der Photogalvanographie nichts schadet. Eine ähnliche Beobachtung machte Husnik[5]) beim Ammoniumchromat für den Lichtdruck.

Ich versuchte noch andere Monochromate oder deren Doppelsalze an Stelle der schon erwähnten, aber mit wenig Erfolg. Das Lithiumammoniumchromat, welches durch Uebersättigung des Lithiumbichromates mit Ammoniak erhalten wird, bildet luftbeständige rothbraune Nadeln[6]). Ich versuchte es im Lichtdruck und Pigmentdruck; es arbeitete wie das Kaliumbichromat.

Das nach Grailich[7]) ziemlich schwierig darstellbare Magnesiumammoniumchromat, hat vor dem entsprechenden Kaliumammoniumdoppelsalz nichts voraus, ausser dass es weniger leicht sein Ammoniak verliert. Das Kaliummagnesiumchromat, welches von Anthon[8]) zuerst dargestellt wurde, ist ganz lichtunempfindlich.

Alle diese Salze werden, so wenig wie das von Towler[9]) in der Chromatphotographie angewandte Natriumchromat, welches viel schwieriger als das Kalisalz krystallisirt und schwer rein zu erhalten ist, nie Eingang in die Photographie finden; wir bleiben bei dem Kalium- oder Ammoniumsalz.

Die Anwendung eines Gemenges von Kalium und Ammoniumchromat, welche von einigen Seiten vorgeschlagen wurde[10]), scheint mir ganz unbegründet und ohne besonderen Vortheil zu sein.

Die Trichromate sind in der Chromatphotographie nicht anwendbar, weil sich diese Salze fast wie freie Chromsäure verhalten. Das Kaliumtrichromat, welches von Bothe[11]) und Hauer[12]) näher beschrieben

[1]) Phot. Arch. Bd. 18, pag. 34.
[2]) Phot. Corr. Bd. 14, pag. 91.
[3]) Phot. Monatsblätter, Bd. 1, pag. 166.
[4]) Phot. News, 1877, pag. 105.
[5]) Gesammtgebiet des Lichtdrucks, 1877.
[6]) Rammelsberg, Pogg. Annal. Bd. 128, pag. 311.
[7]) Wiener Akad. Ber. Bd. 27, pag. 174.
[8]) Journ. prakt. Chemie Bd. 39, pag. 257.
[9]) Phot. Mitth. Bd. 3, pag. 223.
[10]) Voigt, Phot. Monatsblätter, Bd. 1, pag. 88. — V. Courten, Phot. Mitth. Bd. 14, pag. 61. — Boivin, Phot. Corr. Bd. 12, pag. 49.
[11]) Journ. prakt. Chemie Bd. 46, pag. 184.
[12]) Journ. prakt. Chemie Bd. 80, pag. 222.

wurde, ist von Tessié du Mothay und Maréchal [1]) zum Chromiren von Lichtdruckplatten benützt worden. Die mit diesem Salz präparirten Platten werden fast alle freiwillig unlöslich; man kann sie, wenn sie auch gar nicht an's Licht gebracht wurden, nach kurzer Zeit in heissem Wasser nicht mehr lösen, und auch im Lichtdruck geben sie nach Husnik [2]) grelle Lichter und keine Halbschatten. Kaliumtrichromat wird schon lange nicht mehr verwendet.

Das Kupferbichromat, welches sich beim Mischen von Kaliumbichromat mit Kupfersulfat bildet, wurde von Hunt [3]) und Burnett [4]) zur Erzeugung von Bildern auf Papier angewendet (siehe oben pag. 2.). Das reine Salz bildet schöne braune Nadeln, welche zerfliessen, und beim Kochen der Lösung basisches Salz absetzen [5]). Gelatine wird dadurch nicht gefällt und wird lichtempfindlich. In der Chromatphotographie findet das Kupferchromat keine Anwendung.

Quecksilberchromat ist, mit organischen Substanzen gemengt, ziemlich lichtempfindlich. Guardabasiti [6]) setzte bei der Erzeugung von Papierbildern, Waterhouse [7]) bei der Herstellung von Lichtdruckplatten der Chromatgelatine Quecksilberchlorid zu. Das Quecksilber ist sehr geneigt, basische Chromate zu bilden, die alle unlöslich sind [8]). Versucht man durch Mischen einer Lösung von Quecksilberchlorid mit Kaliumbichromat das Quecksilberchromat zu erhalten, so gelingt dies nicht, sondern es bildet sich ein Doppelsalz von Quecksilberchlorid und Kaliumbichromat, welches Darby [9]) und Millon [10]) näher beschrieben haben. Ganz analog verhält sich Ammoniumbichromat, dessen Doppelsalz mit Quecksilberchlorid nebst Darby noch Richmond und Abel [11]) untersuchten. — Gelatine wird durch die Quecksilberlösung in heissem Wasser nahezu unlöslich.

Chromsaures Chlorkalium zersetzt sich mit organischen Substanzen so rasch wie Chromsäure. Ein damit getränktes Papier verändert sich rasch im Licht und gibt, wie Liesegang [12]) schon fand, kein negatives, sondern ein positives Bild. Wenn man nach Peligot's Verfahren [13]) aus Kaliumbichromat und concentrirter Salzsäure sich dieses Salz darstellt und mit seiner Lösung Papier tränkt, so hat man auf demselben eigentlich ein Gemenge von Kaliumbichromat und Salzsäure, denn mit Wasser zerfällt das Salz in dieser Weise. Die Salzsäure löst dann das im Licht entstandene Chromoxyd zu Chlorid, welches blassgrün ist und deshalb eine hellere Zeichnung auf dunklem Grund bildet. Mit Gelatine und ähnlichen Körpern zersetzt sich das chromsaure Chlorkalium sehr rasch unter Reduction zu Chromoxyd.

---

[1]) Phot. Corr. Bd. 4, pag. 284.
[2]) Gesammtgebiet des Lichtdrucks, pag. 9.
[3]) Dingl. Polyt. Journ. Bd. 90, pag. 413.
[4]) Horn, Phot. Journ. Bd. 8, pag. 69.
[5]) Dröge, Jahresber. Chem., 1857, pag. 248.
[6]) Phot. Mitth. Bd. 4, pag. 177.
[7]) Phot. Arch. Bd. 13, pag. 195. — Phot. News, 1872, pag. 471.
[8]) Jahresber. Chemie, 1847 und 1848, pag. 417.
[9]) Ann. Chim. Phys. (3) Bd. 18, pag. 388.
[10]) Jahresber. Chem., 1850, pag. 312.
[11]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 76 pag. 151.
[12]) Phot. Arch. Bd. 6, pag. 103.
[13]) Fehling's Neues Handwörterb. d. Chemie, 1876, Bd. 2, pag. 662.

Verhalten der Gelatine gegen saure Chromatlösungen.

An dieser Stelle muss auch die Wirkung der sauren Chrombäder auf Gelatine besprochen werden. Wenn ich von sauren Chrombädern spreche, so meine ich nicht die Lösung von Bichromaten, denn diese, wie z. B. das Kalium- und Ammoniumbichromat, sind nach den Anschauungen der neuen Chemie nicht als eigentliche saure Salze zu betrachten, sondern als die neutralen Salze der Dichromsäure. Unter dem obigen Namen verstehe ich solche Chromatlösungen, welche entweder nur freie Chromsäure enthalten oder neben dieser noch Bichromate, in welch' letztere Kategorie fast alle jene Bäder gehören, bei welchen Kaliumbichromat mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuert wurde.

Man kann mit einer reinen Chromsäurelösung wohl auch Pigmentbilder erhalten, wie Monckhoven[1]) zeigte; die Bilder sind kräftig, aber ohne Mitteltöne und die Schicht wird, bei einer ganz geringen Temperaturerhöhung[2]) und in kurzer Zeit unlöslich. Säuert man Kaliumbichromatlösungen mit Mineralsäuren an, so wird mehr oder weniger Chromsäure frei. Ein schon geringer Säurezusatz macht die Pigmentbilder nicht blos hart und runzelig, sondern auch die Chromatgelatine rasch freiwillig unlöslich. Carey Lea's Vorschlag, den er vor Jahren machte, die Pigmentpapiere mit einem Salzsäure[3]) oder Salpetersäure hältigen[4]) Chrombad zu sensibilisiren, halte ich für unausführbar; ein Urtheil im selben Sinne fällten Phips[5]) und Monckhoven[6]). Derartige Bäder dürften auch heute nicht mehr angewendet werden.

Eine mit Essigsäure angesäuerte Kaliumbichromatlösung verhält sich nicht wie die beschriebenen sauren Lösungen, weil Essigsäure die Chromsäure aus dem Kaliumbichromat nicht frei zu machen vermag, wohl aber führt sie das Monochromat in Bichromat über. Ein rasches Unlöslichwerden der Schicht, durch eine energische Säurewirkung, ist nicht zu fürchten. Der Zusatz von Essigsäure zur Chromatgelatine gestattet die völlige Ausnützung der Chromsäure des Kaliumbichromates. Sonst würde die Lichtwirkung beim Kaliummonochromat stehen bleiben, die Essigsäure führt aber dieses immer wieder in's Bichromat über, bis alle Chromsäure reducirt ist.

In der Photogalvanographie hat sie Pretsch und Leipold[7]), Dayle[8]) und in neuerer Zeit auch Scamoni[9]) als Zusatz zur Chromatgelatine empfohlen. Einerseits bewirkt die Essigsäure eine eigenthümliche, oft erwünschte, Consistenz der Gelatine und eine charakteristische Structur

---

[1]) Phot. Arch. Bd. 17, pag. 70.

[2]) Von der Möglichkeit bei chromatphotographischen Processen (sei es Gelatine oder Gummi) das Kaliumbichromat durch die äquivalente Quantität Chromsäure zu ersetzen, wie Rehn (Phot. News, 1870, April 22.) angibt, kann nach Obigem nicht die Rede sein.

[3]) Phot. Arch. Bd. 6, pag. 178.

[4]) Phot. Arch. Bd. 6, pag. 245.

[5]) Phot. Mitth. Bd. 9, pag. 73.

[6]) Phot. Corr. Bd. 13, pag. 127.

[7]) Journ. f. Buchdr. 1856, pag. 225. Phot. Corr. Bd. 11, pag. 182.

[8]) Kreutzer, Jahresber. Photogr., 1856, pag. 129.

[9]) Handb. d. Heliographie, 1872, pag. 76.

der Schicht, nämlich eine sehr feine Körnung derselben [Scamoni[1]), Leipold[2])]; andererseits geht die Lösung der unzersetzten Gelatine in heissem Wasser leichter vor sich. Dagegen ist die Haltbarkeit der Schicht lange nicht so gross, wie beim Kaliumammoniumchromat, so dass durch das Aufbewahren die sensibilisirten Platten viel leichter unlöslich werden, als die in einer ammoniakalischen Chromatlösung präparirten, so dass ich die letztere vorziehe.

Dass dem Chrombad für Kohlebilder keine Essigsäure zugesetzt werden soll, wegen des Abrinnens und zu grosser Löslichkeit der Schicht, fand schon Poitevin[3]), und einzelne Vorschläge der Anwendung der Essigsäure in dieser Richtung, wie z. B. von Blair[4]), der die Kohlebilder mit der Rückseite auf Kaliumbichromat und Essigsäure schwimmen lässt, haben mit Recht keine Nachahmung gefunden.

Verwendbarkeit der unreinen und der Handelssorten der Chromate in der Photographie.

Dem Einfluss der Verunreinigungen des Kaliumbichromats mit Kaliumsulfat widmete ich ganz besondere Aufmerksamkeit, weil ich die Annahme verbreitet finde: Sulfathältiges Kaliumbichromat sei zur Chromatphotographie schlecht verwendbar, und deshalb sei ganz reines Chromat zu fordern. Meistens wird für die Chromatphotographie mehrfach umkrystallirtes Kaliumbichromat verlangt[5]).

Ich untersuchte sechs Handelssorten des Kaliumbichromates, von verschiedenen Bezugsquellen, stets die wohlfeilsten Sorten wählend. Vier davon gaben mit Salzsäure und Chlorbarium keine oder eine äusserst schwache Trübung, nur zwei gaben eine deutliche Trübung. Weil die ersten als rein zu betrachten und nur mit unwägbaren Spuren von Sulfat verunreinigt waren, so unterzog ich blos die zweiten einer quantitativen Untersuchung; das eine davon enthielt 0·35% Kaliumsulfat, das andere 0·51%, was als eine verhältnissmässig sehr geringe Menge bezeichnet werden muss. Nach Hager[6]) ist das käufliche Kaliumbichromat sehr rein und nur in seltenen Fällen kommt eine Verunreinigung mit Kaliumsulfat vor.

Mich befremdete also die Anforderung der Pigmentphotographen, sich nicht des gewöhnlichen, in den Handel kommenden Kaliumbichromats, sondern nur eines sehr reinen zu bedienen, weil diesen Anforderungen ohnedies das erstere entspricht und sich nur etwas Sulfat vorfindet. Zwar legen gerade auf die Abwesenheit dieses letzteren, die meisten Photographen Gewicht im Anschlusse an Liesegang[7]) und Bollmann[8]). Dieser empfiehlt sogar die völlige Befreiung des Kaliumbichromates von Schwefelsäure, durch Fällung der Lösung mit wenig Aetzbaryt, vor-

[1]) Beobachtungen im Gebiete der Heliographie, Petersburg 1870, pag. 17.
[2]) Phot. Corr. Bd. 11, pag. 183.
[3]) Martin, Handb. d. Photographie, 1852.
[4]) Martin, Emailphotographie, pag. 231.
[5]) Ott, Phot. Corr. Bd. 14, pag. 241. — Hannot, Topographie et Reproduction, 1870, pag. 310. u. A.
[6]) Untersuchungen, Leipzig, 1871, pag. 167.
[7]) Phot. Arch. Bd. 17, pag. 6.
[8]) Photogr. Monatshefte, 1864, pag. 52.

zunehmen. Dazu muss ich bemerken, dass diese Methode wohl weniger praktisch ist, als folgende[1]). Ich digerire unter öfterem Schütteln die Kaliumchromatlösung mit Baryumchromat, indem ich dabei von Dose's Beobachtung[2]), Baryumchromat wird von Sulfaten in Baryumsulfat übergeführt, Gebrauch mache; dadurch geht alle Schwefelsäure in den Niederschlag und das Filtrat ist frei davon. Für das beste und bequemste Reinigungsmittel halte ich das Umkrystallisiren.

Wenn die Sulfate wirklich, wie Liesegang behauptet[3]), die Chromatgelatine unlöslich machen, so wären diese Reinigungsmethoden von Belang. Zur Entscheidung der Frage über den Einfluss der Sulfate versetzte ich eine dreiprocentige Chromatlösung mit 0·5 Proc. Kaliumsulfat und sensibilisirte in dieser Lösung ein Pigmentpapier. Gleichzeitig chromirte ich ein Pigmentpapier in einer reinen Chromatlösung von derselben Concentration. Die Papiere theilte ich in je drei Partien und bewahrte sie, nach dem Trocknen an der Luft, auf: im Exsiccator über Chlorcalcium, in einem mit Feuchtigkeit gesättigten Raum (s. o. pag. 22) und an der Luft, natürlich alle im Finstern. Alle Tage wurden Proben gleichzeitig unter dem Photometer belichtet. Die auf den beiden Chrombädern sensibilisirten Papiere verhielten sich gänzlich gleich. Sie waren gleich empfindlich, gleich löslich, gaben gleich brillante Bilder. Am achten Tage waren die feucht aufbewahrten Papiere beider Präparation unlöslich geworden, die an der Luft und über Chlorcalcium verhielten sich beziehungsweise ganz gleich. Weil nun diese Verunreinigung viel grösser ist, als sie je im Handelssalz vorkommt — denn mein Zusatz entsprach einer Verunreinigung des festen Salzes mit 16 Proc. Sulfat — so kann ich wohl behaupten, gewöhnliches käufliches Kaliumbichromat ist in der Chromatphotographie verwendbar und selbst der etwaige Sulfatgehalt stört den Process nicht im mindesten.

Ott[4]) empfiehlt zum Pigmentprocess mehrmals umkrystallisirtes Chromsalz, weil er dafür hält, dass das käufliche in der Regel Spuren von Chromsäure und Chromalaun enthält. Ich kann behaupten, dass die mir in die Hände gekommenen käuflichen Kaliumbichromate diese Verunreinigungen nicht enthielten. Derlei Spuren sind aber auch gar nicht schädlich, wie ich oben zeigte. Uebrigens wird die etwa vorhandene (?) Säure durch den jetzt gebräuchlichen Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak abgestumpft. (Vergl. pag. 35).

Ausser dem Ammonium- und Kaliumbichromat kommt seit einiger Zeit noch ein anderes Chromsalz mit einem ziemlich hohen Preis in den Handel, welches sehr zum Pigmentverfahren empfohlen wird, und auch wirklich gute Dienste leistet. Es ist dies die von der Autotype-Company verschickte „Chromatmischung“ zum Sensibilisiren von Kohlebildern. Es bildet orangegelbe kleine Krystalle, welche luftbeständig sind und sich leicht im Wasser lösen. Sie sind der Zusammensetzung nach

---

[1]) Die Fällung mit Barytwasser kann leicht zur Bildung einer nennenswerthen Menge von Kaliummonochromat führen, dessen Entstehung das Chrombad entwerthet.

[2]) Pogg. Annal. Bd. 95, pag. 426.

[3]) Phot. Arch. Bd. 17, pag. 6.

[4]) Phot. Corr. Bd. 14, pag. 241.

unbekannt. Ich liess mir eine Probe kommen, und analysirte sie. Es war frei von Ammon und Schwefelsäure und enthielt Chromsäure und Kali.

Die quantitative Analyse des bei 100° C. getrockneten Salzes wurde durch Fällen der zu Chromoxyd (mittelst Salzsäure und Weingeist) reducirten Chromsäure mit Ammoniak und Verdampfen des, nun Chlorkalium enthaltenden, Filtrates vorgenommen, mit den gewöhnlichen Vorsichtsmassregeln. Der Versuch, das etwa vorhandene Ammoniak durch Destilliren des Chromsalzes mit Kalilauge und Auffangen der Dämpfe in titrirter Schwefelsäure zu bestimmen, ergab ein negatives Resultat, denn es konnte bei mehrstündiger Destillation keine Spur Ammon nachgewiesen werden.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
		a	*b*
Chromsäure	68·78	67·83	68·14
Kali.....	31·22	31·60	—
	100·00	99·43	

Die Zusammensetzung stimmt mit der des Kaliumbichromates überein. Das »Chromatgemisch« der Autotype-Company ist also nichts anderes als reines Kaliumbichromat, welches durch rasche Krystallisation in der vorliegenden Form erhalten wurde. Es lässt sich natürlich durch jedwedes andere Kaliumbichromat ersetzen.

Einfluss von Ozon und Gewitterluft auf Chromatgelatine.

Der Einfluss von Ozon und von Gewitterluft auf Chromatgelatine macht jetzt viel von sich reden. Untersuchen wir zuerst den Einfluss des Ozons auf Gelatine. Nach Gorup-Besanez [1]) wirkt Ozon nicht auf reine Gelatinelösung, während nach Schönbein [2]) ozonisirte Luft beim Schütteln mit Leimlösung augenblicklich ihren Geruch und die Fähigkeit, Jodkalium zu bläuen, verliert. In kalischer Lösung wird nach Gorup-Besanez [3]) die Gelatine gänzlich zerstört, so dass sie ihre Klebekraft verliert. Daraus geht hervor, dass Ozon wohl auf Leim einwirkt und von ihm absorbirt wird, dass aber diese Wirkung so langsam vor sich geht, dass Gorup-Besanez keine chemische Veränderung nachweisen konnte.

Die Gewitterluft übt auf die zu trocknende Gallerte einen sehr üblen Einfluss, und in Leimfabriken sollen, nach Dawidowsky [4]), heranziehende Gewitter oft hinreichen, um Schaden zu thun; der Leim wird flüssig und stinkend. Claus [5]) gibt an, dass Nebel und Gewitter oft ganze Leimsude verderben; was dem langsamen Trocknen zugeschrieben wird.

Einige Photographen behaupten, dass Ozon und Gewitterluft sehr ungünstig auf die zu trocknende Chromatgelatine einwirken und dass die

[1]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 110, pag. 182.
[2]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 89, pag. 294.
[3]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 125, pag. 220.
[4]) Leimfabrication, 1877, pag. 9.
[5]) Wagner, Jahresber., 1870, pag. 671.

Pigmentpapiere dann leicht unlöslich und die Bilder netzartig werden. Bei diesen Angaben ist es sehr eigenthümlich, dass man bei diesem Verhalten der Gelatine, Ozon und Gewitterluft zusammenwirft. Es ist wohl ganz richtig, dass man annimmt, Ozon entstehe durch den Blitz [1]) und ebenso richtig ist, dass das Hinwegziehen von Gewitterwolken über einen Ort, daselbst wechselnde elektrische Einflüsse bedingt [2]). Ganz falsch ist es aber, anzunehmen, dass die Ozonmaxima mit den Gewittern zusammenfallen. Luedicke [3]) wies in einer längeren Arbeit ganz unzweifelhaft nach, dass sich die Ozonmaxima so ziemlich regellos auf Gewittertage und andere Tage vertheilen und dass man Gewitterluft und Ozon gar nicht in Zusammenhang bringen darf. Ich sehe nicht ein, warum jene Photographen nicht immer von dem Einfluss der Gewitterluft auf den Chromatgelatineprocess sprechen, sondern immer von Ozon, wobei sie die Gewitterluft im Auge haben und eine ganz ungerechtfertigte Vertauschung der Ursachen vornehmen; sie scheinen mit der Meteorologie auf gespanntem Fusse zu leben.

Schadet die Gewitterluft, — gut. Hat Jemand das Ozon im Verdacht, nun so möge er Ozonbestimmungen in der Atmosphäre machen und sehen, ob die Unlöslichkeit und die Zersetzung der Gelatine mit dem Variiren des Ozongehaltes schwankt, welche Voraussetzung sehr problematisch ist. Nebenbei erwähne ich, dass die ozonometrischen Bestimmungsmethoden mittelst des Ozonpapiers höchst unsicher sind [Fremy [4]), Fritsch [5])], weil ja auch andere in der Luft enthaltene Körper, wie Untersalpetersäure, nach Böttger [6]), und Kohlensäure, nach Pellargi [7]), das Jodkaliumkleisterpapier bläuen; letzterer fand, dass sogar das Sonnenlicht allein das Ozonometerpapier bläue, was auch wirklich der Fall ist.

Ich schreibe den ganzen Einfluss der Gewitterluft auf die chromatphotographischen Processe der, den Gewittern immer vorausgehenden, hohen Temperatur und dem grossen Feuchtigkeitsgehalt der Luft zu. Dieselbe ist in hohem Grade mit Wasserdunst erfüllt und schwül [8]). Die Hitze und Feuchtigkeit, deren Einfluss auf die Chromatgelatine oben in extenso besprochen wurde, dürften die Hauptursachen der gestörten Bilderzeugung sein. Damit stimmt auch die Beobachtung, dass Nebel dieselben Störungen verursacht.

Dass es übrigens mit den von Stefanowski [9]) und Ott [10]) angegebenen Schwierigkeiten, wie Unlöslichkeit und Netzbildung, beim Einfluss der „ozongeschwängerten Gewitterluft“ nicht so schlimm steht, wies Vogel [11]) nach, welcher, sich in seinen Beobachtungen durch Spe-

---

[1]) Oesterr. Zeitschr. f. Meteorol. Bd. 3, pag. 353.
[2]) Schmid, Lehrbuch d. Meteorologie. Leipzig 1860, pag. 786.
[3]) Zeitschr. f. Meteorol. Bd. 6, pag. 272.
[4]) Zeitschr. f. Meteorol. Bd. 1, pag. 305.
[5]) Zeitschr. f. Meteorol. Bd. 1, pag. 312.
[6]) Zeitschr. Meteorol. Bd. 8, pag. 348.
[7]) Ber. Chem. Ges. Bd. 10, pag. 1383.
[8]) Mohn, Grundzüge d. Meteorologie. Breslau, 1875, pag. 271.
[9]) Phot. Corr. Bd. 14, pag. 197.
[10]) Phot. Corr. Bd. 14, pag. 177. — Phot. Monatsblätter, Bd. 2, pag. 363.
[11]) Phot. Mitth. Bd. 14, pag. 184.

culationen nicht irre machen lassend, fand, dass Gewitterluft (wie er ganz bestimmt angibt) im Pigmentverfahren keine Störungen hervorbringt.

Ueber den Process der Zersetzung der Chromatgelatine durch das Licht.

Die Wirkung des Lichtes auf ein Gemenge von Kaliumbichromat und Gelatine beruht auf einer Reductionserscheinung der Chromsäure, d. h. mit anderen Worten auf einer Oxydationserscheinung der organischen Substanz. Darüber sind alle einig und die in neuerer Zeit ausgesprochene Meinung[1]), die Wirkung des Lichtes beruhe auf der Bindung der durch Licht abgeschiedenen Chromsäure, ist nicht zutreffend, ebensowenig wie die Annahme, die Chromgelatine verändere am Licht nur die physikalischen Eigenschaften, nicht aber die chemische Natur[2]).

Die Beobachtung, dass bei allen chromatphotographischen Processen die Bräunung des Chromates die Hauptrolle spielt, dass die gebräunten Stellen bei fortgesetzter Lichtwirkung endlich grün werden, legt die Bildung von chromsaurem Chromoxyd oder schliesslich von Chromoxyd vor die Augen. Swans[3]) Experiment zeigte, dass die Chromoxydsalze die Gelatine unlöslich machen. Er versetzte Gelatinelösung mit einer Lösung von Kaliumbichromat, welche er durch Citronensäure reducirt hatte und bemerkte, dass dann die Gelatine unlöslich geworden war; ebenso wirkend fand er eine Lösung von schwefelsaurem Chromoxyd. Er schloss daraus, dass das Unlöslichwerden der Chromatgelatine, des Gummi, Albumin etc. im Licht eine secundäre Wirkung des durch Reduction aus der Chromsäure entstandenen Chromoxydes sei, welche Ansicht ziemlich allgemein angenommen wurde. Die Meinung, dass die im Licht oxydirte Gelatine den unlöslichen Bestandtheil des Lichtbildes ausmacht, steht vereinzelt da.

Es entsteht nun die Frage: Wird das Kaliumbichromat im Gemenge mit Gelatine thatsächlich zu Chromoxyd reducirt? Bildet das entstandene Chromoxyd wirklich im Lichtbild mit der unveränderten Gelatine die unlösliche Verbindung? Oder besteht das unlösliche Lichtbild aus oxydirter Gelatine entweder für sich oder in Verbindung mit dem entstandenen Chromoxyd?

Zunächst führe ich den Nachweis, dass die belichtete Bichromatgelatine durch chromsaures Chromoxyd unlöslich wird. Ich belichtete ein trockenes Gemenge von Kaliumbichromat und Gelatine bis es tief braun war, kochte es mit Wasser so lange aus, bis dieses keine gelbe Farbe mehr annahm. Die bräunlichen Klumpen trocknete ich bei 100° C. bis zum constanten Gewichte und äscherte sie dann ein. Der Rückstand besteht aus Aschenbestandtheilen der Gelatine und Chromoxyd. Das Chromoxyd wurde in demselben quantitativ bestimmt durch Schmelzen mit Soda und Salpeter, Aufnehmen der Schmelze in Wasser, Filtriren der gebildeten

---

[1]) Martin, Emailphotogr., 1872, pag. 43.

[2]) Düby hält das Unlöslichwerden der Chromatgelatine für eine allotropische oder dimorphe moleculare Veränderung! (Phot. Wochenblatt, Bd. 3, Nr. 36.)

[3]) Phot. Mitth. Bd. 4, pag. 207; später Phot. Corr. Bd. 7, pag. 145.

Chromatlösung und Fällung und Wägung des Chroms als Chromoxyd, in der mit Salzsäure und Weingeist reducirten Flüssigkeit. Die Differenz der beiden Wägungen gab den Aschengehalt. — Eine zweite Partie derselben bei 100° C. getrockneten belichteten Chromatgelatine digerirte ich mit kochendem Ammoniak, so lange Chromsäure in die Lösung ging, filtrirte, verdampfte das Filtrat, welches die Chromsäure und etwas Gelatine enthielt, zur Trockene, schmolz es mit Soda und Salpeter und bestimmte die in die Lösung gegangene Chromsäure als Chromoxyd. Auf diese Weise fand ich den Gehalt der belichteten und gewaschenen Chromatgelatine an Chromsäure, Chromoxyd, Aschenbestandtheilen; der Rest war Gelatine.

Ich machte die Analyse von drei verschiedenen Chromatgelatinen, alle erhalten durch Aufquellen von Gelatine in einer gesättigten Kaliumbichromatlösung, Trocknen, tagelanges Belichten und Behandlung des Gemenges in der oben beschriebenen Weise. Die Chromatgelatine *a* und *b* waren 2—3 Wochen, *c* war nur 5 Tage, etwa 1/4 der Expositionszeit der anderen belichtet.

	a	*b*	*c*
Chromsäure	7·03	5·93	1·84
Chromoxyd	15·68	12·47	3·36
Aschenbestandtheile	2·09	1·81	2·26
Gelatine	75·20	79·79	92·54
	100·00	100·00	100·00

Es ist also das chromsaure Chromoxyd ein integrirender Bestandtheil der belichteten Chromatgelatine. Dass das relative Verhältniss der Chromsäure und des Chromoxydes kein constantes ist, darf nicht auffallen; das chromsaure Chromoxyd ist eben eine unbeständige Verbindung, wie ich schon oben (pag. 2) erwähnte. Die Menge des Chroms in der Gelatine variirt mit der Länge der Exposition am Licht und der Dauer des Kochens des Reactionsproductes mit Wasser. Wie gross die Menge des in der Gelatine enthaltenen Chromoxydes sein muss, um sie unlöslich zu machen, wie sehr die Unlöslichkeit der belichteten Chromatgelatine gegen heisses Wasser mit der wechselnden Länge der Belichtung variirt, habe ich schon erwähnt.

Bekanntlich wird Chromatgelatine beim langen Liegen im Dunkeln oder beim Erhitzen unlöslich, ganz ebenso, als ob sie belichtet worden wäre (s. o. pag. 11). Auch diese Erscheinung beruht in der Bildung von chromsaurem Chromoxyd. Eine getrocknete Chromatgelatine, derselben Abstammung wie die vorher analysirten, wurde einige Stunden auf 120 bis 130° C. erhitzt, dann tüchtig mit Wasser ausgekocht und nach dem Trocknen eingeäschert. Es enthielt die Asche reichlich Chromoxyd. Ebenso eine Chromatgelatine, welche im Finstern an einem feuchten Orte durch 3 Wochen aufbewahrt und in kochendem Wasser ganz unlöslich geworden war. Nach der Entfernung aller in heissem Wasser löslichen Chromsäure liess sich durch Ammon noch Chromsäure ausziehen und es enthielt das eingeäscherte Product ebenfalls Chromoxyd, obwohl nicht in so reichlicher Menge, als die schon untersuchten Gemenge. Damit war der Nachweis geführt, dass das im Lichte unlöslich gewordene Ge-

menge von Kaliumbichromat und Gelatine ebenso, wie das durch langes Aufbewahren und Hitze unlöslich gewordene, immer chromsaures Chromoxyd enthält.

Die beständige Anwesenheit der Chromsäure als Begleiterin des Chromoxyds schien mir auffallend, denn sie ist ja ursprünglich als Kalisalz vorhanden und sollte sich als solches entfernen lassen. Es musste also das Chromoxyd dem Kaliumbichromat einen Theil der Chromsäure entzogen haben. Um diese Erscheinung zu controliren, liess ich auf frisch gefälltes Chromoxydhydrat bei gewöhnlicher Temperatur eine concentrirte Lösung von Kaliumbichromat wirken. Den Niederschlag sammelte ich auf einem Filter und wusch ihn, bis das Waschwasser nicht mehr gelb gefärbt war; er hatte eine braune Farbe, war frei von Kali und bestand aus chromsaurem Chromoxyd. Die Analyse des schwach geglühten Productes, bei welcher die Trennung beider Körper mit Ammoniak vorgenommen wurde, ergab folgende Resultate:

	a	*b*
Chromoxyd	65·40	65·98
Chromsäure	33·32	—
	99·72	

Chromoxydhydrat geht also in Berührung mit Kaliumbichromat in chromsaures Chromoxyd über.

Jetzt war es erklärlich, woher das chromsaure Chromoxyd der belichteten Chromatgelatine stammt. Das durch die chemische Lichtwirkung entstandene Chromoxyd entzieht dem Kaliumbichromat, welches sich immer im Ueberschuss vorfindet, Chromsäure, die vom Chromoxyd hartnäckig festgehalten wird, durch verschiedene Mittel aber (s. o. pag. 37) wieder entfernt werden kann.

Hiebei muss natürlich Kaliummonochromat entstehen (Vergl. pag. 43), welches wenig empfindlich ist.

Ein besonderes praktisches Interesse hat die Beantwortung der Frage, ob die belichtete Chromatgelatine aus der Verbindung von chromsaurem Chromoxyd mit unveränderter Gelatine besteht, oder ob in dem Product der Lichtwirkung die oxydirte Gelatine unlöslich zurückbleibt und einen wesentlichen Bestandtheil des Bildes ausmache. Im ersteren Falle wird das Lichtbild im Wesentlichen die Eigenschaften der ursprünglichen Gelatine beibehalten, man braucht nur die Eigenschaften der Verbindung von Chromoxyd mit Gelatine, welche sich leicht ex tempore herstellen lässt, zu studiren, um einen sicheren Schluss auf jene des photographischen Bildes ziehen zu können.

Ist aber die, durch Sauerstoffzutritt mehr oder weniger veränderte, Gelatine ein wesentliches Componens des Bildes, so hat man bei der Untersuchung des Verhaltens der belichteten Chromatgelatine gegen mechanische und chemische Einflüsse, mit einem neuen noch unbekannten Factor zu rechnen. Mein Hauptaugenmerk war also auf die Zusammensetzung der im Licht unlöslich gewordenen Chromatgelatine gerichtet.

Ich trocknete ein Gemenge von feiner weisser Gelatine mit Kaliumbichromat an der Luft im Dunkeln ein, belichtete es etwa 14 Tage, wenn möglich in der Sonne, wässerte es zuerst mit kaltem Wasser mög-

lichst vollständig aus, kochte es dann mit Wasser unter öfterem Wechsel aus, bis die Waschwasser farblos geworden waren, wozu ein etwa achtstündiges Kochen nothwendig war, und sammelte die krümmelige Masse auf Leinwand. Die nunmehr grünlichbraun gewordene Masse digerirte ich so lange im Wasserbade heiss mit Ammoniak, als Chromsäure extrahirt wurde; der durch diese Operationen sehr verringerte Rückstand war rein grün. — Mit Salzsäure konnte ich das Chromoxyd nicht ausziehen, weil sich auch die organische Substanz mit löste und ich benützte deshalb das mit Ammoniak gekochte Product, nachdem ich es lange Zeit bei 120° C. getrocknet hatte, zur Elementaranalyse. Dieselbe ergab:

Kohlenstoff	37·52%
Wasserstoff	5·05%
Stickstoff	13·10%
Chromoxyd	22·68%
Andere Aschenbestandtheile	2·84%

Die Differenz ist Sauerstoff und eine geringe Menge von Schwefel. Wenn man nach Abzug der unorganischen Bestandtheile den Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff sich auf 100 Gewichtstheile der organischen Substanz berechnet, so erhält man folgende procentische Zusammensetzung der im photographischen Bilde enthaltenen organischen Substanz

	Gefunden	Berechnete Zusammensetzung der Gelatine nach Mulder
Kohlenstoff	50·37	50·00
Wasserstoff	6·78	6·41
Stickstoff	17·59	17·95

Die im unlöslichen Lichtbilde enthaltene organische Substanz stellt sich also nach der Elementaranalyse als unveränderte Gelatine heraus, die nur durch ihre Vereinigung mit Chromoxyd in den unlöslichen Zustand überging. Zu bemerken ist, dass das Chromoxydhydrat in Verbindung mit Gelatine sein Wasser ungleich leichter abgibt, als für sich allein.

Wenn wir also Kaliumbichromat und Gelatine belichten, so bildet sich chromsaures Chromoxyd, welches mit der unveränderten Gelatine eine unlösliche Verbindung eingeht. Die oxydirte organische Substanz, welche der Chromsäure den Sauerstoff entzog, befindet sich nicht in dem unlöslichen Theil. Das Lichtbild muss sich demnach einer Verbindung von Chromoxyd mit Gelatine gleich verhalten und dass dies wirklich auch der Fall ist, wurde im Vorhergehenden ausführlich gezeigt.

Durch das Studium des Verlaufes der Lichtwirkung auf ein Gemenge von Chromat und Zucker wurde ich zur Annahme geführt: Rohrzucker wird durch Kaliumbichromat im Lichte langsam auf dieselbe Weise oxydirt, wie im raschen Verlauf durch freie Chromsäure in der Wärme. Offenbar geht bei der Gelatine der Process in derselben Weise vor sich.

Die Producte der Reaction von Kaliumbichromat und Schwefelsäure auf Leim sind schon lange bekannt[1]). Es destillirt dabei eine sehr saure Flüssigkeit über, welche aus Ameisensäure, Essigsäure, Valeriansäure, Benzoësäure, Blausäure u. A. besteht.

---

[1]) Gmelin, Handb. der Chem., 4. Aufl., Bd. 7, Abth. 3, pag. 2297.

Ich suchte nun diese Säuren in der belichteten Chromatgelatine und kochte 100 Gramm der durch 2—3 Wochen belichteten Chromatgelatine mit verdünnter Kalilauge aus, fällte alle Chromsäure im Filtrat mit Barytwasser, filtrirte neuerdings und destillirte nun mit Schwefelsäure. Es ging eine stark sauer reagirende Flüssigkeit über von dem Geruch der Ameisensäure. Ich sättigte dieselbe heiss mit kohlensaurem Blei und engte das Filtrat ein. Ich erhielt Nadeln von dem Aussehen des ameisensauren Bleies, jedoch in zu geringer Menge, um eine Analyse vornehmen zu können. Die Eigenschaft, dass sie Silbernitrate heiss reduciren und die Analogie mit dem Verlauf desselben Processes beim Zucker bestimmen mich zur Ansicht, dass Kaliumbichromat und Gelatine sich im Licht unter Bildung derselben Producte oxydiren, welche Gelatine und heisse Chromsäure geben. Diese oxydirten Körper tragen zur Bildentstehung gar nichts bei, sondern dieses besteht vielmehr aus dem gleichzeitig entstandenen Chromoxyd und Gelatine.

Das Verhalten des Chromoxydes gegen Gelatine wurde schon besprochen. Die Widerstandsfähigkeit dieser Verbindung gegen mechanische Einflüsse wird für eine grosse Anzahl von Gelatinesorten unten in relativen Zahlen gegeben werden.

Die Thatsache, dass Chromoxydsalze die gewöhnliche Gelatinelösung nicht sofort unlöslich machen, sondern erst in gelatinösem oder getrocknetem Zustand, gibt uns einen Fingerzeig zur Erklärung, warum trockene Schichten lichtempfindlicher sind, als wässerige Lösungen. Im ersten Falle ist eine prädisponirende Wahlverwandtschaft zum Chromoxyd vorhanden, dessen Bildung durch das Bestreben, unlösliche Chromoxydgelatine zu bilden, beschleunigt wird, während im zweiten Falle das Chromoxyd keine Fällung verursachen kann, also auch kein so starker Impuls zur Reduction vorhanden ist. Bei der Chromatgelatine und beim Gummi arabicum ist die Differenz der Empfindlichkeit der trockenen und der feuchten Schicht am grössten und gerade bei diesen verbindet sich das Chromoxyd nur mit den trockenen Körpern zu einer unlöslichen Verbindung, was mir kein zufälliges Zusammentreffen zu sein scheint; freilich lässt sich auch hiedurch die Erscheinung nur partiell erklären.

Die Methoden zur Prüfung der Gelatine.

Wir haben jetzt das Verhalten eines Gemenges von Kaliumbichromat und Gelatine in allen seinen Beziehungen kennen gelernt. Jetzt will ich auf ein vielfach besprochenes, aber trotzdem noch ziemlich unbekanntes Gebiet übergehen, nämlich die Eignung der verschiedenen Gelatinesorten zu den photographischen Operationen und die Prüfung jener besprechen.

Nicht jeder Leim eignet sich zur Chromatphotographie. Als das photographische Verfahren mittelst Leim und Kaliumbichromat von Talbot[1]) entdeckt war, nahm man auf die Qualität desselben keine Rücksicht. Talbot nahm gewöhnlichen Knochenleim, ebenso wurde

[1]) Dingl. Polyt. Jour. Bd. 128, pag. 296.

von Lemling[1]), Pretsch[2]) zu Photometallätzungen und den ersten Kohlebildern von Fargier[3]) u. A. gewöhnlicher Leim genommen.

Bald aber ging man zur Anwendung von feinen Leimsorten und guten Gelatinen über, weil man hierin ein regelmässigeres und besseres Product zum Ausgangspunkt der Chromatphotographie hat. Talbot selbst nahm in der späteren Zeit nur den besten Leim[4]). Rousseau und Masson[5]), Kronheim[6]), Swan[7]), Davies[8]), Carey Lea[9]), Despaquis[10]), Jacobi[11]), Geymet[12]), Husnik[13]), Liesegang[14]), Monckhoven[15]), Woodbury[16]), Hannot[17]) u. A. wenden zur Kohlephotographie, Lichtdruck, Photogalvanographie etc. nur die feine weisse oder farblose Gelatine an.

Mit gewöhnlichem Leim macht heutzutage Niemand Chromatphotographien[18]).

Der ordinäre Tischlerleim ist meistens nur unvollständig löslich, d. h. er bildet, mit Wasser gequollen, eine Masse, welche man lange Zeit im Wasserbade erhitzen muss, bis sie schmilzt und dann sind noch oft zähe fadenartige Partien in ihr enthalten, welche die Herstellung einer homogenen Schicht ungemein erschweren; in fast allen Fällen aber bildet der gelöste und wieder erstarrte ordinäre Leim eine Gallerte, welche nur einen geringen Grad von Festigkeit erlangt und für manche Zwecke, z. B. Lichtdruck, nicht die gehörige Widerstandsfähigkeit besitzt. Manche ordinäre Leimsorten lösen sich zwar leicht und vollständig, geben aber nach dem Erstarren der Lösung eine Gallerte, welche bei einer sehr geringen Temperaturerhöhung schmilzt und deshalb zum Pigmentverfahren etc. kaum verwendbar ist; ausserdem enthält der ordinäre Leim viel Fett.

Die Chromatphotographie wurde bald ausschliesslich mittelst Gelatine ins Werk gesetzt. Die Gelatine selbst ist ein ungleich reineres Product von verlässlicherer Beschaffenheit als der gewöhnliche Leim, trotzdem

---

[1]) Horn, Photogr. Journ. Bd. 11, pag. 34.
[2]) Journ. f. Buchdruck, 1856, pag. 225.
[3]) Phot. Arch. Bd. 4, pag. 15.
[4]) Horn, Phot. Journ. Bd. 11, pag. 17.
[5]) Horn, Phot. Journ. Bd. 5, pag. 11. — Dingl. Polyt. Jour. Bd. 140, pag. 50.
[6]) Horn, Phot. Journ. Bd. 10, pag. 84.
[7]) Phot. Arch. Bd. 5, pag. 277.
[8]) Phot. Arch. Bd. 5, pag. 366.
[9]) Phot. Arch. Bd. 6, pag. 178.
[10]) Phot. Arch. Bd. 7, pag. 246.
[11]) Phot. Arch. Bd. 14, pag. 121.
[12]) Phot. Arch. Bd. 14, pag. 111.
[13]) Gesammtgebiet des Lichtdrucks 1877, pag. 57.
[14]) Kohledruck, 6. Aufl., pag. 34.
[15]) Kohlephotographie 1876, pag. 9.
[16]) Phot. Arch. Bd. 9, pag. 211 und 253.
[17]) Topographie et Reproduction des Cartes. 1870, pag. 310.
[18]) Wenn Jeanrenaud (Phot. Arch. Bd. 9, pag. 67.) von der feinsten farblosen Gelatine als so schwer löslich spricht, dass man ihr $^1/_4$ Tischlerleim zusetzen müsse, um die für die photographischen Processe genügende Löslichkeit zu erhalten, so dürfte dies irrthümlich sein; möglicherweise war seine Gelatine schlecht. Später wendet er selbst aber (Phot. Arch. Bd. 10, pag. 154) nur mehr reine Gelatine an. — Leipold (Phot. Corr. Bd. 11, pag. 182) nimmt zur Photogalvanographie am liebsten Kölnerleim, welcher meist löslicher als Gelatine ist.

sind aber auch die Gelatinesorten des Handels in ihren Eigenschaften sehr verschieden. Diese variiren sehr, erstens mit dem Material, aus welchem die Gelatine erzeugt wurde, denn Knochenleim, Hautleim, Pergamentleim, Hausenblase sind sehr verschieden und zweitens mit der Art der Darstellung der Gelatine aus demselben Material nach verschiedenen Methoden.

Nach Markl[1]) ist Knochenleim zum Lichtdruck nicht gut und auch zur Photolithographie sollen, nach seinen Mittheilungen, die meisten Photolithographen Pergamentleim nehmen; nach Husnik[2]) soll aus den Abfällen von Häuten und Sehnen älterer Thiere sich die beste Gelatine gewinnen lassen für Lichtdruck, minder gut soll die aus Knochen, Knorpeln und Abfällen junger Thiere und Fische sein; Monckhoven[3]) sagt, dass der gewöhnliche Leim im Wasser allzulösliche Pigmentbilder gibt, dass die aus Fischhäuten gewonnene Gelatine die Mitte zwischen gewöhnlicher Gelatine und Hausenblase hält und matt glänzende Kohlebilder liefert.

Ueber alle diese Verhältnisse lässt sich nichts sagen, wenn nicht vergleichende Untersuchungen vorliegen, bei welchen nach rationellen Anhaltspunkten bei der Beurtheilung der Gelatine gesucht wird. Dergleichen fehlen gänzlich, ebenso Angaben über den Einfluss von Glutin und Chondrin in der photographischen Gelatine, welche letztere Frage Hornig[4]) schon vor längerer Zeit aufgeworfen hat.

Um eine Basis zur Discussion zu finden, untersuchte ich eine grosse Anzahl Leimsorten von verschiedener Herkunft, nach verschiedenen Principien. Ich bestimmte den Aschengehalt durch Einäschern der lufttrockenen Gelatine, Befeuchten des Rückstandes mit kohlensaurem Ammon zur Ueberführung des etwa entstandenen Aetzkalks in Carbonat und nochmaliges gelindes Glühen; den Wassergehalt durch Trocknen bei 120° C. bis zum constanten Gewicht. Als Proben zur Werthbestimmung der Gelatine wendete ich die Schattenmann'sche[5]) und die Lipowitz'sche[6]) Methode an, um ein Urtheil über deren Brauchbarkeit zu gewinnen.

Die erstere gründet sich auf die Annahme, dass die vom Leim nach dem Liegen in kaltem Wasser aufgenommene Wassermenge im Verhältniss zu seiner Güte steht (was allerdings nicht immer zutrifft). Ein genau gewogenes Stück des zu prüfenden Leimes wird im Wasser von 15° C. genau 24 Stunden liegen gelassen, nach dieser Zeit wird die erweichte und zu Gallerte aufgequollene Masse aus dem Wasser herausgenommen, vorsichtig mit Filtrirpapier abgetrocknet und gewogen. Ein guter Leim darf ferner beim Aufquellen nicht allein das Wasser wenig färben, sondern muss auch eine ziemlich farblose Gallerte geben.

Nach Weidenbusch[7]) ist diese Methode eigentlich nur auf Knochenleim und Gelatine anwendbar, deren Gallerte selbst im Zustande der höchsten Sättigung mit Wasser eine Festigkeit bewahrt, die kein

[1]) Phototypie, 1870, pag. 19.
[2]) Gesammtgebiet des Lichtdrucks 1877, pag. 57.
[3]) Kohlephotographie, pag. 9.
[4]) Phot. Corr. Bd. 7, pag. 39.
[5]) Dingl. Polyt. Journ. Bd. 96, pag. 115.
[6]) Wagner, Jahresber., 1861, 652.
[7]) Wagner, Jahresber., 1861, pag. 632.

Hautleim besitzt, so dass man hieraus schon die Abstammung des Leimes beurtheilen kann. Während die Gallerte der Knochenleime sich ohne Verluste abtrocknen und wägen lässt, zerfällt die Gallerte aller Hautleime schon nach 24 Stunden oft in solchem Grade, dass ein genaues Abwägen und Trocknen nicht mehr möglich ist, wodurch die Resultate ungenau werden müssen. Handelt es sich um Prüfung von photographischen Gelatinen, so ist dieser Umstand belanglos, denn alle berücksichtigenswerthen Gelatinesorten können der Probe unterzogen werden; zerfällt eine Gelatine nach 24 stündigem Liegen im Wasser, so ist sie ohnedies zur Chromatphotographie unbrauchbar.

Von grösserer Tragweite als die vorige Prüfungsmethode ist die Leimprüfung nach Lipowitz. Dieser schätzt den Werth der Sorten nach der Consistenz und Tragkraft ihrer Gallerten. Man löst 5 Gramm der zu prüfenden Gelatine in 45 CC. Wasser durch Erwärmen auf, nachdem sie in demselben zuvor eingeweicht war und lässt die Lösung bei 15° C.[1]) durch 12 Stunden zum Gelatiniren stehen. Zu dieser Operation bedient man sich eines Glases von stets gleicher Weite; der Durchmesser soll keinesfalls mehr als 1 Centimeter variiren[2]). Fast alle Gelatinesorten gelatiniren bei diesem Gehalt der Lösung; ist dies nicht der Fall, so kann man von vornherein auf ihren geringen Gehalt und ihre geringe Tragfähigkeit schliessen; sie sind dann ganz verwerflich. Ist der Leim gelatinirt, so setzt man auf den Rand des Becherglases ein aus Blech gefertigtes Bänkchen, durch dessen Mitte ein Draht leicht auf und nieder beweglich führt, an dessen Ende ein in Napfform gerundetes Blech von 1·5 Centimeter Durchmesser mit seiner convexen Seite nach aussen (der Gelatine zugewendet) gelöthet ist. Auf diesen Draht wird nun ein Trichter gesetzt, welcher bis $1^1/_2$ Kilo feines Schrott fassen kann. Das Gewicht des Drahtes und Trichters zusammengenommen müssen genau bekannt sein. Je nachdem die Gallerte, auf welcher das Instrument ruht, eine mehr oder weniger dichte ist, wird der Trichter mit einer grösseren oder geringeren Menge Schrottkörner beschwert werden müssen, damit das Instrument einsinkt und die Gallerte einreisst. Aus dem ermittelten Gewichte der gebrauchten Schrottkörner ist der relative Werth des Leimes auf seine Bindekraft zu ermessen.

Diese Probe hat für die Chromatphotographie und namentlich für den Lichtdruck einen hohen Werth, weil sie ziffermässig angibt, welchen Widerstand die einzelnen Gelatinesorten gegen den mechanischen Druck haben. Vermag eine Gelatine nach Lipowitz' Verfahren sehr viel Gewichte zu ertragen ohne verletzt, zerquetscht oder zerrissen zu werden, so muss sie auch in der Lichtdruckpresse sehr viele Abzüge aushalten können, bevor sie zu Grunde geht[3]). Sehr gute Ge-

---

[1]) Lipowitz nahm Wasser von 18° C.

[2]) Macht man die Probe derselben Gelatine in Gläsern, deren Durchmesser um 3 Centimeter verschieden ist, so wird man finden, dass die in dem weiteren Glas befindliche Gallerte mehr Gewichte erträgt, als die andere (etwa um $^1/_5$ bis $^1/_{10}$); was mit der geringeren Höhe der Leimschicht im ersteren Falle zusammenhängt.

[3]) Bemerkenswerth ist, dass Eiweiss, Gummi und Zuckerzusatz das schnelle Verdrucken der Lichtdruckplatten begünstigt, ja dass auch Hausenblase (nach Lemling, Photoverrotypie 1870, pag. 51) sich schneller verdruckt als gute Gelatine.

latinesorten vermögen einen sehr grossen Druck auszuhalten, ohne dass sie reissen; sobald man den schweren Gegenstand wegnimmt, nehmen sie wieder ihre ursprüngliche Form und Lage an, ohne dieselbe im geringsten geändert zu haben. Genau denselben Anforderungen muss eine gute Lichtdruckgelatine entsprechen. In dieser Methode finde ich ein Prüfungsmittel, welches dem Photographen die grössten Dienste leistet.

Weil das belichtete Leimbild aus Chromoxydgelatine besteht, so untersuchte ich auch das Verhalten dieser. Ich löste 5 Gramm des Leimes in 35 CC. Wasser und setzte dann 2·5 Gramm Chromalaun, gelöst in 10 CC. heissem Wasser zu, so dass die Lösung der Gelatine schliesslich dieselbe Concentration hatte, wie die vorige. Sie wurde nach 12stündigem Gelatiniren nach Lipowitz' Verfahren geprüft.

Ferner bestimmte ich noch den Schmelzpunkt des gelösten und wieder gelatinirten Leimes; auch hiezu verwendete ich 10 percentige Leimlösungen. Die Masse wurde im Wasserbad erwärmt und die Temperatur beim beginnenden Schmelzen bestimmt. Die guten Sorten zeigen einen sehr wenig verschiedenen Schmelzpunkt; bei den schlechten sinkt er sehr tief.

Die Sorten 1, 2, 3, 4 von Coignet et Cie. in Paris bilden dünne Folien, alle ganz durchsichtig und farblos. Leipold bedient sich nach einer Privatmittheilung zu seinen Arbeiten Gelatine von dieser Quelle; 4 ist etwas gelblich; 5 ist eine vorzügliche Lichtdruckgelatine und von Albert in München zu seinen Arbeiten benützt. 6 ist besonders für Pigmentdruck, Photogalvanographie geeignet; 7 für Lichtdruck, beide kommen in Fäden zerschnitten in den Handel, einen merklichen Unterschied beider in der photographischen Verwendung konnte ich nicht finden; 8 und 9 sind gute Lichtdruckgelatinen, die erstere wird von Husnik sehr empfohlen; 10 und 11 ist Pariser Gelatine, eine vorzügliche Lichtdruckgelatine, welche in grossen Wiener Lichtdruckereien ausschliesslich benützt und von Trapp und Münch in Wien geführt wird; 12 ist eine sehr gute Gelatine für Pigmentdruck, mit ihr werden Pigmentpapiere mit bestem Erfolg im Grossen erzeugt, sie hat die Aufschrift „Manufacture de Gelatine F. F., Creutz, Michelstadt 70, Blanc 1re qual.“; auch zum Lichtdruck ist sie vorzüglich und wird in Obernetter's Etablissement mit bestem Erfolg benützt; 13 ist eine zu Kochzwecken bestimmte Gelatine, welche sich aber auch für Lichtdruck gut eignen dürfte; 14 legte Seitz der photographischen Gesellschaft in Wien vor[1]), sie bildet ziemlich dicke unregelmässige Blätter, durchscheinend, und ist zu keinerlei photographischen Zwecken tauglich; 15 und 16 sind ganz gewöhnliche Handelssorten von feiner Gelatine, von denen sich besonders die letztere zu photographischen Zwecken zu eignen scheint.

1—16 sind dünne farblose Blätter, welche im gequollenen Zustand leicht und völlig in Wasser löslich sind. Mit Ausnahme von 14 sind sie zur Chromatphotographie geeignet; 17—24 sind mehr oder weniger gelbe Sorten, welche sich durchgehends langsamer als die vorigen lösen; schon 17—19 wollen sich weder zu Pigmentdruck noch Lichtdruck eignen, weil sie sich nicht regelmässig genug lösen und leicht verquetschen; 20—24 sind ganz unbrauchbar.

---

[1]) Phot. Corr. Bd. 12, pag. 22, 43, 100.

	Gelatinesorten	Wassergehalt bei 120° C. in Procenten	Aschengehalt der lufttrockenen Gelatine in Procenten	1 Gewichtstheil Gelatine nimmt bei 15° C. Gewichtstheile Wasser auf	Eine 10procentige Gelatinelösung vermag Gramme zu tragen bis	Eine ebensolche Lösung, der 5% Chromalaun zugesetzt sind, trägt	Schmelzpunkt einer 10procentigen Lösung; °C.
1.	Gelatine vom „Schwarzen Hund". Extra	17·61	0·68	7·1	1400	1260	35
2.	detto Nr. 1	18·13	0·83	5·4	950	880	34
3.	detto Nr. 2	17·44	0·95	5·1	730	890	34
4.	detto Nr. 3	17·49	0·60	5·8	500	820	28
5.	Lichtdruckgelatine von Höchst a. M.	19·00	1·80	7·2	940	1040	33
6.	Nelson, leichtlösliche Gelatine Nr. 1	17·20	2·25	10·0	700	763	34
7.	detto schwerlöslich Nr. 2 .	17·53	2·17	9·3	450	730	34
8.	Moll's Photographische Gelatine................	17·49	1·99	6·2	680	760	34
9.	Lichtdruckgelatine unbekannter Herkunft	16·36	3·61	7·0	700	890	34
10.	Französische Gelatine. M. (photographische)	16·86	1·41	5·5	1200	880	36
11.	detto F. und S.	17·01	1·00	4·6	1100	960	35
12.	Křiwanek, Photogr. Gelatine. F. C. F. von Creutz	17·88	1·91	10·00	860	830	35
13.	Wilhelm, Kochgelatine, ganz durchsichtig. W. H.	18·36	1·76	5·9	1300	1200	34
14.	Seitz, Schlechte Lichtdruckgelatine, trübe Stücke . .	15·70	2·58	zerfällt damit	10	30	20
15.	Ganz durchsichtige gewöhnliche Gelatine, leicht löslich, dünne Tafeln	20·33	2·28	7·5	347	360	35
16.	detto; Handelssorte......	18·38	2·92	6·0	670	790	36
17.	Französischer Perlleim, gelblich; ziemlich dick, langsam löslich	16·33	1·88	5·9	610	670	34
18.	Würtemberg'sche Gelatine; gelb durchscheinend, schnell löslich	17·91	2·36	7·5	270	390	36
19.	Französische Gelatine, Lainé, ähnlich wie vorige	15·92	3·61	8·0	440	500	34
20.	Gelatine, dick, gelb, durchscheinend, langsam löslich, übelriechend	17·00	1·93	zerfällt	150	260	29
21.	Pergamentleim; ähnlich wie voriger	15·81	3·00	5·3	380	420	34
22.	Guter Leim, gelb, langsam löslich, übelriechend ...	16·03	4·19	6·5	330	510	34
23.	Brauner Leim, dicke Tafeln, langsam und trübe löslich	10·20	4·53	3·9	160	220	33
24.	Brauner ordinärer Tischlerleim, ähnlich dem vorigen	9·5	5·06	3·6	50	80	30

Der Aschengehalt ist bei allen, mit Ausnahme der ordinären Sorten, ein sehr geringer. Dieselbe besteht hauptsächlich aus Kaliumcarbonat und — sulfat, geringen Mengen von Thonerde, Spuren von Phosphorsäure, Magnesia, Alkalien, Eisenoxyd und Kieselsäure. Die Zusammensetzung ist bei allen Aschen gleich, am meisten variirt der relative Gehalt von Calciumcarbonat und Gyps; diese sind natürlich nicht als Verfälschung, sondern nur als bei der Fabrication nothwendige Zusätze zu betrachten. Wie gross die Menge von erdigen Bestandtheilen, welche eine gute Gelatine enthält, sein soll, ist schwer zu sagen; nach meinen Analysen kann eine Gelatine ganz unbeschadet bis 4 Proc. Aschenbestandtheile enthalten.

Ich muss demnach Redwoods und Letheby's[1]) Angabe: dass unverfälschte Hausenblase höchstens 0·9 % Asche, die verfälschte 1·5 % Asche gebe und so ein Criterium geschaffen werde für die Echtheit der ersteren, entgegentreten; denn es kommen viele Gelatinesorten in den Handel, welche sich im Aschengehalt nicht von der Hausenblase unterscheiden. Aus der Asche lässt sich mit Salzsäure nicht alle Thonerde ausziehen, weil sie durch das starke Glühen in Säuren zum Theil unlöslich wird; man muss sie daher mit saurem schwefelsauren Kali schmelzen und in der gelösten Schmelze durch Fällen des Filtrates aus kochender Lösung mit Ammoniak die Thonerde fällen.

Auf diese Weise fand ich in den Gelatinesorten 1—16 von 0·10 Proc. bis 0·35 Proc. Thonerde. In 17—24 war 0·25 bis 0·68 Proc. Thonerde enthalten.

Ich fand, dass man der lufttrockenen Gelatine mindestens etwa 8 bis 10 Proc. Kalialaun zusetzen muss, um ihr beim Lösen in Wasser veränderte Eigenschaften, wie z. B. Erhöhung der Consistenz, Erhöhung der Fähigkeit zu gelatiniren, beizulegen. Zu einem geringeren Zusatz werden die Fabrikanten nicht greifen, weil der Effect ausbleibt. Dies bewirkt aber Erhöhung des gewöhnlichen Aschengehaltes um 4—5 % Aschenbestandtheile, so dass dann der gesammte durchschnittliche Aschengehalt 6—7 Proc. betragen würde. Also die quantitative Bestimmung des Aschengehaltes einer Gelatine genügt allein schon, um den mitunter angeblich vorgekommenen, als Verfälschung zu betrachtenden Alaunzusatz zu constatiren.

Der Alaungehalt der Gelatine wirkt, sobald er einigermassen beträchtlich ist und die erwähnten Grenzen übersteigt, auf die photographische Verwendbarkeit derselben sehr ungünstig. (s. pag. 32).

Besonders Liesegang[2]), Stinde[3]), Cooper[4]), Woodbury[5]), Fargier[6]) warnen vor alaunhältiger Gelatine (siehe pag. 33). Die vorgeschlagenen Mittel zur Prüfung auf Alaun sind meist ganz verfehlt, ebenso jene zur Entfernung des Alauns. Man findet die Angabe, der Alaun liesse sich mittelst kalten Wassers aus der Gelatine extrahiren und dadurch die letztere reinigen, ersterer aber in dem Waschwasser durch

---

[1]) Bolley's Handb. d. Untersuchungen 1874 pag. 784.
[2]) Phot. Arch. Bd. 6, pag. 44.
[3]) Phot. Corr. Bd. 7, pag. 89. — Dingl. Polyt. Journ. Bd. 198, pag. 463.
[4]) Phot. Mitth. Bd. 1, pag. 63.
[5]) Phot. Corr. Bd. 7, pag. 30.
[6]) Martin, Handb. d. Photogr., 1865.

geeignete Reagentien nachweisen. Beides ist irrig, denn eine absichtlich mit 10% Alaun versetzte Gelatine hält nach dem Trocknen den Alaun so fest, dass er sich weder mit kaltem noch warmem Wasser extrahiren lässt. Man kann nur durch Verbrennen der Gelatine und Untersuchung der mit saurem schwefelsauren Kali aufgeschlossenen Asche mit Erfolg auf Alaun prüfen.

Alle Gelatinesorten enthalten organische Kalksalze, welche beim Einäschern in Carbonate übergeben, und Gyps findet sich auch in den besten. Digerirt man Gelatine mit kaltem Wasser, so gibt erstens jede Sorte Kalksalze ab, welche durch oxalsaures Ammon leicht nachgewiesen werden können, und zweitens geht immer Schwefelsäure in die Lösung, welche mit Chlorbaryum eine deutliche Trübung gibt [1]. Die Anwesenheit der Kalksalze ist unvermeidlich, diese sind aber auch beim Chromatprocess ganz indifferent, ohne Schaden und ohne Nutzen, sie sind kein Criterium der Güte der Gelatine. Sulfate sind immer in grösserer oder geringerer Menge vorhanden. Auch ihre Anwesenheit ist ohne Bedeutung, nach ihnen zu fahnden ist zwecklos und eine vergebliche Mühe, weil man sie immer findet. Liesegangs Probe [2] auf Sulfate als Criterium der Gelatine ist daher sehr mangelhaft und nicht zutreffend.

Das einzige verlässliche Trennungsmittel der Gelatine von Alaun ist das von Woodbury [3] und Swan [4] anempfohlene und später von Stinde [5] näher beschriebene. Man weicht die Gelatine auf, löst sie in warmem Wasser und setzt auf je 200—250 Gramm Gelatine, das mit dem zweifachen Volumen Wasser und einigen Tropfen Ammoniak verdünnte und tüchtig geschüttelte Weisse von einem Ei zu. Das Gemenge säuert man mit verdünnter Essigsäure schwach an, und kocht auf; das Albumin fällt den Alaun und etwas Gelatine aus, und die abfiltrirte Gelatinelösung ist rein. Ich versuchte nach dieser Methode die Reinigung einer Gelatine, welche absichtlich mit 10% Alaun verunreinigt wurde; die Abscheidung des Alauns geschah recht gut.

Ich sehe ganz davon ab, dass die Stinde'sche Reinigungsmethode [welche mit dieser Procedur noch nicht abgethan ist [6]] für die Praxis zu umständlich ist. Ich glaube nach meinen Untersuchungen behaupten zu können, dass die feinen Gelatinesorten des Handels gar nicht mit Alaun

[1]) Wenn Voigt (Phot. Monatsbl. Bd. 1, pag. 87) verlangt, die Lichtdruckgelatine solle frei von Schwefelsäure oder überhaupt einer Säure sein, „weil solche Gelatine mürbe sei und beim Drucken von der Platte abgestreift wird," so muss ich aufmerksam machen, dass gebundene Schwefelsäure im Leim immer vorkommt und nichts schadet, ebenso Salzsäure, freie Säuren aber nie in der Gelatine vorkommen.

[2]) Kohledruck, 6. Aufl., 1877, pag. 34.

[3]) Phot. Arch. Bd. 4, pag. 13; Bd. 16, pag. 159.

[4]) Phot. Arch. Bd. 5, pag. 277.

[5]) Phot. Corr. Bd. 7, pag. 89.

[6]) Er befreit dann noch die Gelatine in einem Dialysator von den löslichen, krystallisirbaren Salzen. Dazu bemerke ich, dass ein Dialysator gar nicht nöthig ist, denn die Gelatine braucht nur in Stücken ins kalte Wasser gelegt zu werden, wobei die gequollene Gelatine selbst das dialysirende Medium bildet und ihr die Salze entzogen werden. Bei der etwas langwierigen Reinigungsmethode Stinde's geht die Gelatine leicht in Fäulniss über, wenn man nicht Carbolsäure zusetzt. Die Reinigung der Gelatine durch Dialyse hat übrigens zuerst Graham (Annal. Pharm. Bd. 121, pag. 1) angegeben.

verfälscht sind, dass die Furcht vor alaunhältigen Gelatinen ganz grundlos ist und die Angaben bezüglich des Alaungehaltes sich, ohne weiter geprüft zu werden, in der Literatur fortschleppen.

Was den Wassergehalt der luftrockenen Gelatine anbelangt, so scheint er hauptsächlich von der Dicke der Tafeln abzuhängen, und natürlich von dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft. Seine Ermittlung hat für die praktische Gelatineprobe keinen Werth, wie meine Tabelle zeigt, denn der Wassergehalt steht in keiner Beziehung zur Güte der Gelatine.

Von grossem Interesse ist das variable Aufsaugungsvermögen der Gelatinesorten für Wasser von 15° C. Wenn sich auch keineswegs sagen lässt, dass alle Sorten von geringem Aufsaugungsvermögen schlecht sind, so lässt sich doch behaupten, dass alle Sorten von grossem Aufsaugungs-Vermögen gute sind. Jede Gelatine, welche mehr als ihr 7faches Gewicht an Wasser von 15° C. anfzusaugen vermag, ist als eine zu photographischen Zwecken zulässliche zu bezeichnen. Damit ist nicht gesagt, dass sie in entgegengesetztem Falle zu den genannten Zwecken untauglich ist, denn es gibt vorzügliche Lichtdruckgelatinen, welche nur die 5- oder 6fache Menge Wasser aufsaugen. Dennoch ist diese Probe als Hilfsprobe nicht zu unterschätzen. Ich fand, dass diejenigen Gelatinesorten, welche glutinreich sind und viel Wasser aufsaugen, sich rascher in Wasser lösen und bei Pigmentbildern und photogalvanographischen Platten leichter zu entwickelnde Chromatgelatineschichten geben, als solche, die nur wenig Wasser absorbiren. Dieser Factor ist wichtig bei der Wahl einer Gelatine.

Im Anschlusse bemerke ich, dass Monckhoven's Angabe[1]): Eine gute, zum Kohleverfahren geeignete Gelatine, solle nach 24stündigem Liegen in 5° C. warmem Wasser das 12—18fache ihres eigenen Gewichtes an Wasser aufgesaugt haben, und dass die gewöhnliche Gelatine nicht mehr als das 6—8fache an Wasser aufnimmt, zu hoch gegriffen ist. Zunächst muss ich bemerken, dass so sehr kaltes Wasser das Absorptionsvermögen des Leimes nicht wesentlich ändert, vielleicht es geringer erscheinen macht. Ich konnte unter so vielen vorzüglichen photographischen Gelatinen keine einzige in die Hände bekommen, welche mehr als das 10fache an Wasser aufsaugt, und dass viele der besten Gelatinesorten nur das 6—8fache Gewicht an Wasser aufsaugen, geht aus meinen Analysen hervor. Monckhoven's Ziffer ist also viel zu hoch.

Die wichtigste Probe zur Ermittlung des Werthes der Gelatine ist die Prüfung ihrer Tragfähigkeit. Wie sich aus meiner Tabelle ergibt, steht die Tragfähigkeit in einem nicht zu verkennenden Verhältniss zu der Güte und dem Werthe der Gelatine. Sehr deutlich zeigt dies 1—4. Es sind dies Gelatinesorten verschieden an Qualität und Preis aus derselben Fabrik; mit der Güte uud dem Preise der Sorten nimmt sehr regelmässig die Tragfähigkeit ab. Ebenso klar spricht 14 und 18—24, welche evident mindere Sorten sind und auffallend weniger Gewicht ertragen, als die auch sonst vorzüglichen Sorten 5—13. Man kann im Allgemeinen behaupten, je grösser die Tragfähigkeit, desto besser die Gelatine. Dass man den Relativzahlen keinen absolut genauen Werth

---

[1]) Kohlephotographie 1876, pag. 10.

beilegen darf, ist bei der Beschaffenheit des Verfahrens einleuchtend. Der methodische Fehler beträgt nach meinen Erfahrungen etwa den zehnten Theil der gefundenen Ziffern.

Es wurde schon oben erwähnt, dass besonders beim Lichtdruck die Widerstandsfähigkeit gegen mechanischen Druck gross sein muss, und dass sich jene Gelatinesorten, welche einen bedeutenden Druck aushalten ohne zu zerreissen, ganz vorzüglich dazu eignen. Mit meinen Erfahrungen stimmt die Versicherung zweier verschiedener im Lichtdruck gut versirter Persönlichkeiten, welche 10 und 11 nach vielen Versuchen ganz besonders vorziehen; wie wir sehen, besitzen sie zugleich eine ausgezeichnete Tragfähigkeit. Auch die anderen photographischen Gelatinen besitzen eine grosse Widerstandsfähigkeit, und die in der photographischen Praxis sich als untauglich erweisenden Sorten 14, 18—24 vermögen nicht über 450 Gramm zu ertragen.

Im Allgemeinen muss man von einer photographischen Gelatine verlangen, dass sie über 600 Gramm zu ertragen vermag. Lichtdruck-Gelatinen sollten über 700 Gramm ertragen, als Mittelzahl aber glaube ich 600 Gramm feststellen zu müssen.

Eine 10% wässerige Gallerte soll nicht unter 30° C. zu schmelzen beginnen; dies thun nur schlechte Qualitäten.

Eine gute photographische Gelatine muss also alle folgenden Bedingungen erfüllen: Sie muss farblos oder nur schwach gelblich sein, muss sich nach dem Aufquellen im Wasser beim Erwärmen leicht und völlig lösen, sie darf nach dem 24stündigen Liegen in 15° C. warmem Wasser nicht zerfallen, und im Durchschnitte nicht mehr als 3 Proc. keinesfalls aber mehr als 4 Proc. Asche hinterlassen, und soll nach der Lipowitz'schen Probe mindestens 600 Gramm ertragen bis sie zerreisst. Ist nur eine dieser Bedingungen nicht erfüllt, so ist die Verwendung nicht mehr räthlich. Will man die Gelatine zum Pigmentverfahren oder zur Photogalvanographie verwenden, so lege man das Hauptaugenmerk auf die Grösse des Wasseraufsaugungsvermögens, soll sie zum Lichtdruck dienen, so gibt bei sonstigen gleich guten Eigenschaften die Tragfähigkeit den grössten Ausschlag, ja man nimmt im letzteren Falle von zwei annähernd gleich tragenden Gelatinesorten jene, welche im Wasser weniger aufquillt.

Ausserdem muss man noch berücksichtigen, dass manche Gelatinesorten glänzend, manche matt eintrocknen. Die letzteren sind für den Lichtdruck vorzuziehen, die ersteren kann man durch Zusatz von Weingeist verbessern. (S. pag. 15).

Nach dem Gesagten verhält sich die Nelson'sche eigens für Lichtdruck bestimmte Gelatine sehr ungünstig, sie steht hinter den meisten anderen zurück. Dies ist auffallend, ich stehe jedoch nicht an, es zu sagen, dass dies keine Täuschung meiner Prüfungsmethode ist, sondern thatsächlich viele der angeführten deutschen und französischen Gelatinen zum Lichtdruck besser sind. Zur Controle wurde eine Lichtdruckplatte von Nelson's Gelatine und eine ebensolche von französischer Gelatine (10) unter absichtlich übertriebenem Druck wiederholt durch die Presse gezogen und die französische Gelatine war noch intact, als die Nelson'sche schon zerquetscht war.

Das grosse Geheimniss beim Lichtdruck und der Chromatphotographie überhaupt, besteht in der Wahl einer guten Gelatine. Dennoch geht man nirgends weniger rationell vor, als hier, und das rächt sich später. Bevor man eine Gelatine zu photographischen Zwecken verwendet, soll man die nöthigen Proben vornehmen, und eine ganze Reihe von Misserfolgen wird ausbleiben.

Noch bleibt mir die Frage zu beantworten, sind chondrin- oder glutinreiche Gelatinesorten besser, welche von beiden eignen sich mehr zum Lichtdruck, welche mehr zum Kohledruck? Alle mir zugänglichen Gelatinesorten untersuchte ich auf den Chondringehalt mit Alaun. Dabei muss man eine gewisse Concentration der Lösung einhalten, und etwa 10% nehmen, denn bei grösserer Concentration erstarren fast alle Sorten in Folge des nie mangelnden Chondrins; bei grösserer Verdünnung wird die Reaction unempfindlich. Von allen Sorten sind die beiden Nelson'schen die chondrinreichsten; sie geben noch heiss und in ziemlicher Verdünnung einen sofortigen Niederschlag mit Alaun und mit Chromalaun. In Bezug auf den Chondrinreichthum kommen ihnen die Sorten 10 und 11 nahe, während die anderen Sorten alle zu den glutinreichen zählen. Am besten merkt man den Unterschied, wenn man die Proben gleichzeitig macht.

Chondrinreiche und glutinreiche Gelatinen verhalten sich in der Chromatphotographie nicht gleich. Von einer ersteren und einer letzteren, eine Platte ganz auf gleiche Weise präparirt und unter einem Negativ belichtet, wird die erstere bei einer augenscheinlich kürzeren Belichtungszeit unlöslicher, als die letztere. Die glutinreichen Gelatinen entwickeln sich leichter in heissem Wasser, die chondrinreichen werden rascher unlöslich. Ich halte die chondrinreichen für besonders geeignet zum Lichtdruck; sie werden durch Chromoxyd völliger unlöslich als glutinreiche, womit aber nicht gesagt ist, dass die glutinreiche Gelatine bei etwas längerer Belichtung nicht ebenso unlöslich werden kann. Das Chondrin scheint mir brillantere Abdrücke von mehr Contrast zu geben. Jene Gelatinesorten, in welchen ich viel Chondrin nachweisen konnte, sind ganz vorzügliche Lichtdrucksorten. Diejenigen, welche sich besonders für Pigmentdruck eignen, sind reich an Glutin; zu bemerken ist, dass auch die Nelson-Gelatine Nr. 1 für Pigmentverfahren zu schwerlöslich ist, und ihr französische Gelatinen wohl vorzuziehen sind. Es ist aber vor Allem zu berücksichtigen, dass die Gelatine einen bedeutenden mechanischen Druck muss aushalten können, soll sie zum Lichtdruck verwendbar sein; dies ist die Hauptbedingung, in zweiter Instanz wird man zu einer chondrinreichen greifen.

Eine Stütze meiner Ansicht ist die authentische Privatmittheilung, dass einer der berühmtesten Lichtdrucker des deutschen Reiches bei der Herstellung seiner Gelatine die Abfälle von Kalbsköpfen in das Leimgut bringt; alle jungen, in Bildung begriffenen thierischen Gebilde sind aber chondrinreich. Ich hebe dies im Gegensatz zu Husniks Angabe hervor, welcher meint[1]), die Abfälle von Häuten und Sehnen von älteren Thieren geben eine bessere Lichtdruckgelatine als die von jungen, was ich für irrthümlich halte.

---

[1]) Gesammtgebiet des Lichtdrucks 1877, pag. 57.

Dass anhaltendes Sieden die Gelatine, namentlich für Lichtdruck, unbrauchbar macht, ist unzweifelhaft. Sie verliert dann an Consistenz (s. pag. 5.) und dieser Mangel lässt sich sofort durch die geringe Tragfähigkeit mittelst der Lipowitz'schen Probe erkennen.

Eine genaue quantitative Bestimmungsmethode für Chondrin konnte ich nicht auffinden. Ich musste mich mit der angegebenen Alaunreaction als Näherungsprobe begnügen. Chromalaunzusatz erhöht die Tragfähigkeit, annähernd im selben Verhältniss, wie ihre Festigkeit schon früher war (s. o.). Aber nach halbstündigem Stehen ist der Unterschied der Festigkeit durch das frühere Gestehen des Chondrins schon ausgeglichen, wie ich mich durch eine Reihe von Versuchen überzeugte. Die mit Chromalaun versetzte Gelatine erträgt dann nur etwa $^1/_4$ der Gewichte, die das Gemenge nach 24 Stunden erträgt; die gefundenen Zahlen stehen aber in keinem Verhältniss zu dem Chondringehalt, sondern nur zur Tragfähigkeit überhaupt.

Hausenblase und Agar-Agar.

Hausenblase liefert fast reines Glutin. Weil man sie nur in höchst ungleichmässiger Qualität, meist ganz schlecht, bekommt, wendet man viel vortheilhafter nur Gelatine an. Ausserdem verdruckt sich Hausenblase beim Lichtdruck schneller als gute Gelatine[1]).

Manche Autoren, wie Reich[2]), Geymet[3]), Lemling[4]), Voigt[5]), Towler[6]), Wilson[7]) u. A.[8]) gaben Vorschriften für Chromatgelatine, bei welchen sich Hausenblase entweder allein, oder mit Gelatine gemischt findet. Es wurden wiederholt Stimmen laut, dass dies bei der Unzuverlässigkeit der ersteren, wozu ausserdem noch ein hoher Preis kommt, nicht rationell ist und man eine gute Gelatine allein verwenden solle. Besonders nachdrücklich sprach dies Husnik[9]) aus und ich muss seiner Ansicht, meinen Erfahrungen zufolge, vollkommen beipflichten.

Ausser dem thierischen Leim kommt noch vegetabilischer Leim: Agar-Agar[10]) in den Handel. Derselbe ist schwieriger als Gelatine in Wasser löslich. Eine aus $^1/_2$ Proc. Agar-Agar[11]) bereitete Gallerte ist fester, als eine aus 4 Proc. französischer Gelatine bereitete und verträgt eine Wärme von 30—50° C., ehe sie anfängt sich zu verflüssigen[12]). Die

---

1) Lemling, Photoverrotypie, 1870, pag. 51.
2) Phot. Corr. Bd. 10, pag. 122.
3) Photolithographie, Traits et demi-teintes Paris, 1873, pag. 110 u. 114.
4) Lemling meint (Photoverrotypie pag. 21), dass Hausenblasezusatz die Gelatine besser an der Unterlage haften mache.
5) Phot. Monatsbl. Bd. 1, pag. 48 u. 68.
6) Phot. Wochenschrift Bd. 3, Nr. 82.
7) Phot. Arch. Bd. 11, pag. 73.
8) Phot. News. 1872, pag. 298.
9) Gesammtgebiet des Lichtdrucks, 1877, pag. 58.
10) Ueber Agar-Agar und dessen Arten, sowie Exportverhältnisse siehe Henkel, Waaren-Lexicon 1873, pag. 1.
11) Chinesische Gallerte und japanesischer Agar-Agar sind nach Rossmann, Dingl. Polyt. Jour. Bd. 158, pag. 159, identisch.
12) Lipowitz, Dingl. Polyt. Jour. Bd. 156, pag. 317.

Gallerte aus Agar-Agar besitzt bei geringem Substanzgehalt eine grosse Festigkeit, ohne Klebrigkeit. Agar-Agar ist stickstofffrei [1]).

Im Lichtdruck hat die Verwendung Schwierigkeit, wegen der geringen Löslichkeit in nur sehr heissem Wasser. Nach dem Aufgiessen erstarrt die Gallerte auch auf angewärmten Glasplatten ungemein rasch [2]). Agar-Agar dürfte sehr feste Lichtdruckplatten geben. Wenn auch nicht allein gut verwendbar, so dürfte doch ein Zusatz zu gewöhnlicher Gelatine (besonders in heissen Himmelsstrichen) vortheilhaft sein. In der That empfahl Vidal im Jahre 1868 Agar-Agar zu Pigmentpapieren in heissen Gegenden [3]). Dietrich [4]) wendet es in Indien zum Lichtdruck an und erwähnt, dass die einmal erstarrte Gallerte selbst bei tropischer Sonnenhitze sich nicht mehr löst. Nach Schnauss [5]) macht Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure die Gallerte etwas löslicher, indessen bedarf man noch immer eines verhältnismässig grossen Quantums Wasser, so dass nach dem Trocknen nur eine äusserst dünne Schicht auf der Glasplatte zurückbleibt.

Verhalten des Zuckers gegen Chromate.

Nachdem wir das Verhalten der Chromatgelatine gegen verschiedene Agentien betrachtet haben, gehen wir zu einem in seinem ganzen Wesen von jener wesentlich verschiedenen Körper, zum Rohrzucker über. Ohne mich auf dessen hinlänglich bekannten chemischen Eigenschaften, welche bei der Gelatine erst festgestellt werden mussten, einzulassen, bespreche ich gleich sein Verhalten gegen Chromate.

Chromsäure oxydirt den Zucker auch im Dunkeln rasch unter Bräunung. Kaliumbichromat verändert den Zuckersyrup nicht. Im Dunkeln ist er wochenlang unzersetzt haltbar, im Lichte bräunt er sich sehr langsam. Wurde das Gemenge zuvor an der Luft im Finstern über Chlorcalcium eingetrocknet, so erfolgt die Bräunung im Licht ungleich rascher. Jedoch erfolgt die Bräunung bei der Chromatgelatine rascher als beim Zucker, so dass man ein Gemenge von Kaliumbichromat mit Zucker als weniger lichtempfindlich bezeichnen muss, als das mit Gelatine. Der im Licht gebräunte Chromatzucker hat seine Löslichkeit nicht eingebüsst; er muss viele Wochen belichtet werden, bis das Chromat so zersetzt ist, dass sich chromsaures Chromoxyd im Ueberschuss bildet. Dieses letztere bleibt dann nach der Behandlung mit Wasser ungelöst, so dass man nicht behaupten kann, der Zucker wird durch Kaliumbichromat in Wasser unlöslich. Wohl aber verliert er durch die Lichtwirkung seine hygroskopischen Eigenschaften, denn an den belichteten Stellen bilden sich Oxydationsproducte und Chromoxydsalze, welche wenig geneigt sind, Wasser zu absorbiren.

Um den chemischen Vorgang beim Belichten von Zucker und Kaliumbichromat kennen zu lernen, stellte ich mir eine concentrirte Zuckerlösung in einer gesättigten Kaliumbichromatlösung her. Dieselbe liess ich

[1]) Siehe Analyse von Payen, Comp. rend. Bd. 49 pag. 521.
[2]) Husnik, Gesammtgeb. d. Lichtdrucks, pag. 59.
[3]) Phot. Corr. Bd. 13, pag. 180.
[4]) Phot. Arch. Bd. 14, pag. 92.
[5]) Phot. Arch. Bd. 17, pag. 171.

frei an Licht und Luft verdunsten und 3—4 Wochen lang dem Einfluss des intensiven Tageslichtes (Sonnenlichtes) ausgesetzt. Die oftmals umgerührte und zerkleinerte Masse war schwarzbraun geworden. Ich löste eine Partie in Wasser auf und prüfte das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat mittelst Chlorcalcium auf Oxalsäure, welche bei sonstigen Oxydationen des Zuckers oft auftritt. Nach der wiederholten Prüfung konnte ich die Abwesenheit von Oxalsäure behaupten, denn die Flüssigkeit trübte sich nicht im geringsten. Es war also möglich, dass die Oxydation noch nicht so weit gegangen war und sich Zuckersäure gebildet hatte. Um auf diese Säure zu prüfen, fällte ich die mit Essigsäure stark angesäuerte Flüssigkeit zur Entfernung der Chromsäure mit Baryumnitrat, neutralisirte das Filtrat mit Ammon, engte es ein und versetzte es mit Bleinitrat; die Zuckersäure hätte sich jetzt als unlöslicher Niederschlag ausscheiden müssen, was nicht geschah. Zuckersäure hatte sich somit auch nicht gebildet. Es ist dadurch die Unrichtigkeit von Swans[1]) und Krügers[2]) Meinung, der Zucker werde im Licht zu Oxalsäure und Zuckersäure oxydirt, nachgewiesen.

Ich schlug daher einen anderen Weg ein, um das Oxydationsproduct zu isoliren. Ich fällte aus dem belichteten und gelösten Chromatzucker die Chromsäure mittelst Barytwasser aus, filtrirte und destillirte nunmehr mit verdünnter Schwefelsäure. Es ging reichlich ein stark saures klares Destillat über, welches nach Ameisensäure roch. Ich sättigte dasselbe heiss mit Bleicarbonat. Das Filtrat dampfte ich zur Krystallisation ein und erhielt glänzende durchsichtige Säulen, die in Weingeist unlöslich waren. Sie verloren beim Trocknen bei 100^0 C. nur 0·21% Wasser, welche geringe Menge als hygroskopisches Wasser und nicht zur Formel gehörig zu betrachten ist. In einer Partie bestimmte ich das Blei quantitativ, indem ich das Salz mit verdünnter Schwefelsäure erwärmte, dieselbe verdampfte, dann das schwefelsaure Blei gelinde glühte und daraus das Blei als Metall berechnete. Ich erhielt einen Bleiehalt, der ganz mit dem des ameisensauren Bleies stimmte.

	Berechnet	Gefunden	
		a	*b*
2 ($C\,HO_2$)	—	—	—
Pb	69·69	69·43	69·56

Die Fähigkeit des Bleisalzes, Silber- und Quecksilbersalze in der Hitze zu reduciren, bestätigen die Auffindung der Ameisensäure.

Zucker bildet demnach mit Kaliumbichromat im Lichte Ameisensäure. Die Oxydation geht also in derselben Weise vor sich, wie beim Destilliren von Zucker mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, bei welcher Oxydation so reichlich Ameisensäure auftritt, dass man darauf eine Darstellungsmethode derselben gründen kann. Damit ist die Frage gelöst und das bei der Chromatphotographie auftretende wichtigste Oxydationsproduct bekannt. Die Oxydationsproducte bei der Einwirkung von Kaliumchromat und Schwefelsäure in der Hitze sind den Chemikern

[1]) Phot. Corr. Bd. 7, pag. 145.
[2]) Handb. d Photogr. 1877, pag. 468.

schon seit Jahren bekannt, und für sehr viele organische Substanzen angegeben; die Ameisensäure ist immer einer der wichtigsten Bestandtheile.

Beim Belichten von Gemengen von Chromat und Zucker, Gelatine, Gummi etc. bildet sich also ameisensaures Chromoxyd (basisches, mit chromsaurem Chromoxyd) und das Chromoxyd seinerseits bewirkt, wie wir es bei der Gelatine gesehen haben, secundäre Erscheinungen (Unlöslichkeit).

Ich habe erwähnt, dass der belichtete Chromatzucker die hygroskopische Eigenschaft mehr oder weniger einbüsst. Noch auffallender tritt diese Erscheinung beim Traubenzucker ein, welcher selbst ziemlich stark hygroskopisch ist und daher, wenn er diese Eigenschaft verliert, einen grösseren Contrast darbietet. Der Zucker wird dem Gummi oft zugesetzt [1]), um Einstaubbilder zu erlangen, welche auf dem Princip: Chromatzucker verliert im Licht die hygroskopischen Eigenschaften, beruhen. Haucht man derartige Bilder an und stäubt sie mit Graphit oder einem anderen feinen Pulver ein, so haftet dasselbe nur an den klebrigen vom Licht geschützten Stellen. Traubenzucker wird von Liesegang [2]), Siegwart [3]), v. d. Forst [4]), Ferrier [5]), Husnik [6]), Nagel [7]), aus oben erwähntem Grunde dem Rohrzucker vorgezogen, mitunter statt dessen auch Honig [8]) angewendet. Von allen ähnlichen hygroskopischen Körpern (Honig, Glycerin, Rohrzucker) scheint der Traubenzucker im Einstaubverfahren am sichersten und besten zu wirken [9]). Honig und Glycerin wirken mehr hygroskopisch, allein ersterer ist unzuverlässig und das letztere mit Erfolg nur neben Traubenzucker verwendbar. Dem Zucker wird meist Gummi arabicum [10]) oder seltener Eiweiss [11]) beigemengt, oder ein Gemenge von beiden [12]), oder ein Gemenge von Gummi und Leim [13]).

Dadurch, dass Zucker und ebenso Traubenzucker zu Ameisensäure oxydirt werden, welche mit dem entstandenen Chromoxyd ein wenig hygroskopisches basisches Salz geben, lässt sich die Erscheinung vollständig erklären. Zu bemerken ist, dass die belichteten Stellen durchaus nicht völlig das Vermögen Feuchtigkeit anzunehmen verloren haben,

---

[1]) Vergl. Martin, Emailphotogr., 1872.
[2]) Phot. Arch. Bd. 10, pag. 3.
[3]) Phot. Arch. Bd. 10, pag. 61.
[4]) Phot. Arch. Bd. 12, pag. 256.
[5]) Phot. Arch. Bd. 10, pag. 1.
[6]) Gesammtgebiet d. Lichtdrucks, 1877, pag. 88.
[7]) Martin. Emailphot. 1872, pag, 282.
[8]) Duchemin, Phot. Arch. Bd. 15, pag. 203. — Geymet, Phot. Arch. Bd. 13, pag. 255. — Jacobi, Phot. Corr. Bd. 10, pag. 184. — Waterhouse, Phot. News. 1872, pag. 471. — Leth, Phot. Arch. Bd. 11, pag. 84. — Depaquis, Phot. Arch. Bd. 7, pag. 251.
[9]) Auch Krüger, Pyrophotographie 1872, pag. 65.
[10]) Siehe unten pag. 78.
[11]) Joubert, Bollmann, Darstellung phot. Kohlebilder, 1862, pag. 40. — Garnier-Salomon, Phot. Arch. Bd. 12, pag. 3. — Liesegang, d. praktische Photogr. 1861, pag. 110, für das Einstaubverfahren.
[12]) Window, Phot. Arch. Bd. 12, pag. 72.
[13]) Martin, Emailphot. 1872, pag. 62 und 64.

sondern es nur in geringerem Masse besitzen, als der unveränderte Zucker.

Kaliummonochromat kann mit Zucker monatelang dem Lichte ausgesetzt werden, ohne dass eine bedeutende Zersetzung eintreten würde. Das Gemenge nimmt eine sehr geringe helle Bräunung erst nach sehr langer Zeit an; hier finden wir also dieselbe Unempfindlichkeit wie bei der Gelatine. Kaliumammoniumchromat gibt mit Zucker sehr empfindliche und sehr haltbare Schichten, welche für sich allein aber keine Verwendung finden.

Auch mit Chromatzucker allein kann man Lichtbilder erhalten, jedoch sind sie sehr verletzlich und der Process unsicher [1]), weshalb man Gummi etc. den Einstaubplatten zusetzt.

Zucker wird auch oft der Gelatine, sowohl zum Lichtdruck [2]) als auch besonders zum Pigmentverfahren [3]), zugesetzt. Chromat-Zucker mit wenig Leim dient zum Einstaubverfahren [4]). Er soll die Vermehrung der Geschmeidigkeit und der Löslichkeit der Gelatine bewirken und genügt in der That beiden Anforderungen. Bekanntlich beruht ja die leichte Löslichkeit des Mundleims auf seinem Zuckergehalt. Bei der Lichtdruckgelatine wirkt Zucker oder Gummi-arabicum-Zusatz ungünstig, weil die Schicht mürb wird, sich rasch verdruckt und beim Einwalzen leicht Stücke mitten aus der Schicht herausgerissen werden.

In der Photogalvanographie ist ein Mittel, die Löslichkeit der nicht belichteten Gelatine zu erhöhen und die Entwicklung mit heissem Wasser zu erleichtern, sehr erwünscht. Diese Vortheile bewirkt ein Zuckerzusatz zur Gelatine; dieser Zusatz wurde in der Photographie zuerst von Woodbury [5]) mit Nachdruck empfohlen, ebenso von Scamoni [6]), Monckhoven [7]) u. A. Der Zuckerzusatz wirkt nicht photographisch, denn der Belichtungsprocess ist bei der Chromatgelatine schon beendigt, bevor die Lichtwirkung auf den Chromatzucker recht zur Geltung kommt. Aber mechanisch befördert er die Löslichkeit der Gelatine in heissem Wasser sehr und zur Photogalvanographie kann ich den Zuckerzusatz warm empfehlen; er leistet treffliche Dienste.

Im Pigmentverfahren bestrebt man sich auch, dem Papier dadurch eine gewisse Geschmeidigkeit zu geben. Der Zucker löst sich beim Sensibilisiren der Pigmentpapiere in dem Chrombad, verunreinigt dieses und beschleunigt seine Bräunung und Zersetzung. (s. pag. 32). Nach

---

[1]) Ferrier, Phot. Arch. Bd. 10, pag. 1. — Liesegang, ibid. pag. 3. — Krüger, Pyrophotographie, 1872, pag. 65.

[2]) Waterhouse, Phot. Arch. Bd. 13, pag. 195. — Fischer, Phot. Arch. Bd. 10, pag. 335. — Monckhoven, Phot. Arch. Bd. 11, pag. 224. —

[3]) Swan, Breslauer Gewerbeblatt, 1865, pag. 24. — Phot. Arch. Bd. 5, pag. 277 und Bd. 9, pag. 24. — Monckhoven, Kohlephotographie 1876, pag. 10. — Nicholl, Martin, Emailphot. 1872, pag. 236. — Johnson, Phot. Arch. Bd. 10, pag. 333. — Kleffel, das Neueste d. Photogr. 1870, pag. 29. — Rowell, Phot. Arch. Bd. 8, pag. 289. — Lemling, d. praktische Photograph, 1861, pag. 104.

[4]) Lemling, der praktische Photograph, 1861, pag. 111.

[5]) Phot. Arch. Bd. 7, pag. 29.

[6]) Handb. der Heliographie, 1872, pag. 33.

[7]) Kohlephotographie, 1876, pag. 10.

Johnson soll der Zuckergehalt [den er selber früher empfohlen hatte[1])] die Gelatineschicht der Pigmentpapiere den Einwirkungen der Feuchtigkeit und Trockenheit zu sehr zugänglich machen, bei trockenem Wetter werde sie brüchig, mitunter sei sie zu leicht löslich, so dass die Schicht sich im Chrombad auch bei gewöhnlicher Temperatur löst; er ersetzte daher den Zucker durch Seifezusatz[2]). Ob mit Erfolg, ist noch nicht entschieden. Andererseits zieht Cooper[3]) einen Glycerinzusatz zur Pigmentgelatine dem Zuckerzusatz vor. Bemerken will ich, dass der Zucker in den jetzt häufig verwendeten alkoholischen Chrombädern sich schwierig löst, die Seife dagegen leicht aufgelöst wird, also durch letztere in jenem Falle eher eine Verunreinigung zu fürchten ist, als durch Zucker. Auch im Lichtdruck war von Waterhouse[4]) Seifezusatz zur Druckschicht empfohlen.

Verhalten des Gummi arabicum und des Dextrin gegen Chromate.

Das Gummi arabicum verhält sich in seiner Mischung mit Kaliumbichromat mehr der Gelatine, als dem Zucker ähnlich. Wenn ich von Gummi arabicum spreche, so begreife ich auch den Senegalgummi ein, denn nach Wiesner[5]) haben beide im physikalischen und chemischen Sinn ein so übereinstimmendes Verhalten, dass sie sich zusammenfassen lassen. Dieses Gummi besteht wesentlich aus Arabinsäure, verbunden mit Kalk und Kali[6]). Es ist in ungefähr seinem gleichen Gewicht Wasser löslich. Beim Erhitzen auf 120—130° C. verwandelt es sich in metagummisaures Salz und wird dadurch in Wasser unlöslich. Aus der Lösung des Gummi fällt mit Salzsäure und Weingeist die Gummisäure als amorphes Pulver aus, welches, so lange es noch feucht ist, leicht in kaltem Wasser löslich ist. Getrocknet quillt sie im Wasser nur auf, weil sie in die der Gummisäure isomere Metagummisäure übergegangen ist, welch' letztere nicht im Wasser, wohl aber in alkalischem Wasser unter Bildung von gummisauren Salzen löslich ist.

Eine wässerige Gummilösung zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft und wird sauer (oft schon nach einigen Tagen). Eine solche partiell zersetzte Lösung, welche wohl noch viel Klebekraft besitzt, ist zu chromatphotographischen Operationen untauglich. Ein wenig schwefelsaures Chinin[7]) oder Carbolsäure hält die Zersetzung hintan.

Gummi arabicum wird durch Chromalaun nicht gefällt, sondern bildet nur eine grüne Flüssigkeit; verdampft man aber dieselbe am Wasserbad zur Trockene, so löst sich der Rückstand im Wasser nicht

---

[1]) Phot. Arch. Bd. 10, pag. 333.

[2]) Bull. Société. Franç. Phot. 1870, pag. 282. — Liesegang, Kohledruck 1877, pag. 16. — Phot. Arch. Bd. 11, pag. 219.

[3]) Phot. Arch. Bd. 5, pag. 363. — Phot. News. 1864, pag. 304.

[4]) Phot. News. 1872, pag. 471. Seife macht weniger geschmeidig als Zucker.

[5]) Rohstoffe des Pflanzenreichs, 1873, pag. 43.

[6]) Graham Otto, Chemie, Bd. 3, Abth. 2, pag. 26.

[7]) Der Zusatz einer Auflösung von wenigen Krystallfragmenten zu einer Gummilösung genügt, diese vor Schimmelbildung radikal zu schützen. (Dingl. Polyt. Jour. Bd. 200, pag. 158. — Polytechn. Notizbl. 1871, Nr. 7.)

mehr auf. Dieses zieht wohl etwas Chromoxyd aus, aber selbst tagelanges Kochen mit Wasser bewirkt keine Lösung. Auch das bei gewöhnlicher Temperatur eingetrocknete Gemisch ist im Wasser ganz unlöslich. Die Unlöslichkeit kommt also erst nach dem Trocknen zum Ausdruck. Diese von mir gefundene Thatsache erkläre ich mir durch die Bildung von metagummisaurem Chromoxyd. Das unlöslich gewordene Chromalaungummi widersteht selbst der Einwirkung der Alkalien lange. Selbst heisse Kalilauge bewirkt nur langsam eine grüne Lösung, noch langsamer und unvollständig wirkt heisse Salzsäure.

Gummi arabicum und Kaliumbichromat sind, ähnlich der Gelatine, in lufttrockenem Zustand am lichtempfindlichsten. Das Gemenge bräunt sich und wird, an den vom Licht getroffenen Stellen, im Wasser unlöslich. Wässeriges Chromatgummi ist am Licht so unempfindlich, dass es Obernetter am Licht[1]) präparirt. Auch Vogel[2]) fand ein wässeriges Gemenge von Gummi und Zucker mit Chromat (zum Einstaubverfahren) so unempfindlich, dass es, unbeschadet seiner Wirkung, tagelang am zerstreuten Tageslicht stehen kann. Das getrocknete Gemenge wird im Dunkeln nach einiger Zeit freiwillig unlöslich. Ich fand, dass diese Erscheinung weniger leicht als bei der Gelatine eintritt, womit auch Wharton Simpons[3]) Beobachtung übereinstimmt, während Geymet[4]) wohl zu ängstlich ist, wenn er das Gemenge nicht später als einen Tag nach der Darstellung verwendet. Das Chromatgummi kann man gefahrlos bei 50—60° C. trocknen; bei 100° C. treten leicht Unlöslichkeitserscheinungen ein. Im Allgemeinen gelten für das Trocknen des Chromatgummi dieselben Angaben, wie für Chromatgelatine.

Uebersättigt man das Gemenge von Kaliumbichromat und Gummi mit Ammoniak und setzt etwas Carbolsäure zu, so ist das Gemenge im Dunklen sehr lange haltbar und erst spät beginnen die Unlöslichkeitserscheinungen einzutreten; an Lichtempfindlichkeit verliert das Gemenge durch diesen Vorgang nichts.

In früheren Jahren erzeugte man die Kohlephotographien häufig mit Chromatgummi. Zu diesem Zwecke wendete im Jahre 1859 Pouncy[5]) ein Gemenge von Gummi, Kaliumbichromat und Kohle an, ebenso James[6]), Bollmann[7]), Lemling[8]). Das Chromatgummi kommt nur für sogenannten directen Kohledruck (ohne Uebertragung) in Betracht und für Bilder ohne Halbtöne. Ein geringer Eiweisszusatz gestattet nach Carey Lea[9]) die klarere und reinere Entwicklung, während zu viel Albumin das Auflösen des ganzen Bildes bewirkt. Die Gummi-Kohlebilder müssen durch Schwimmen mit der Rückseite auf Kaliumchromatlösung sensibilisirt werden, sonst lösen sie sich auf.

Auch zu photolithographischen Transportpapieren und zur Photolithographie überhaupt sowie zur Photozinkographie, wurde das Gummi ara-

[1]) Phot. Corr. Bd. 11, pag. 31.
[2]) Martin, Emailphot. 1872, pag. 62.
[3]) Phot. Arch. Bd. 5, pag. 348.
[4]) Phot. Arch. Bd. 14, pag. 152.
[5]) Horn, Phot. Journ. Bd. 11, pag. 37.
[6]) Bollmann, Monatshefte, 1862, pag. 191,
[7]) Darstellung phot. Kohlebilder, 1862, pag. 190.
[8]) Horn, Phot. Journ. Bd. 11, pag. 5. — Lemling, d. practische Photograph 1861, pag. 50.
[9]) Phot. Arch. Bd. 6, pag. 417.

bicum zuerst 1854 von J. Dixon [1]), später vielfach von Geymet [2]), Märkl [3]), Toovay [4]), Portbury [5]), James [6]), Rousseau und Masson [7]) verwendet, aber fast überall von der Gelatine und dem Albumin verdrängt. Zu photolithographischen Papieren wurde dem Gummi auch Zucker [8]), Albumin [9]) oder sogar Leimsamenschleim [10]) beigemengt. Namentlich im Pigmentverfahren steht das Gummi hinter der Gelatine in Bezug auf Weichheit und Halbtöne der erhaltenen Bilder zurück. Reibt man das lichtempfindliche Chromatgemisch direkt auf den lithographischen Stein ein, so ist Chromatalbumin, dem Chromatgummi vorzuziehen. Die Arbeit mit Gummi ist wohl leichter, aber das Albumin liefert Steine, die mehr aushalten [11]). Bei der Erzeugung von Photolithographien mittelst photographischen Umdruckpapieres ist ebenfalls das Ueberziehen dieser mit Chromatalbumin, den Gummipapieren vorzuziehen. In diesem Zweige bürgert sich das Albumin ein [12]). Auch zur photographischen Metallätzung wird Chromatgummi (in Vereinigung mit Dextrin) verwendet [13]).

Zum Bedrucken von Stoffen wird ein Gemenge von Dextrin mit Kaliumchromat in der Zeugdruckerei angewendet, weil es im Licht unlöslich wird [14]).

Eine Eigenschaft macht das Gummi auch heute noch in der Photographie geschätzt, die Eigenschaft nämlich: mit Chromat gemengt, die hygroskopischen Eigenschaften im Lichte zu verlieren. Deshalb wird es zum Einstaubverfahren mit Vorliebe verwendet, denn dieses stützt sich darauf, dass eine belichtete Chromatgummiplatte nur an den vom Licht geschützten Stellen das aufgestäubte Pulver annimmt. Zu Einstaubbildern und Emailphotographien wird es daher von Leth [15]), Obernetter [16]), Vogel [17]), Wyard [18]), Marquier [19]), Nagel [20]), Siegwart [21]), Lié-

[1]) Scientif. American, 1854, pag. 242. — Phot. News, 1875, pag. 399.
[2]) Phot. Arch. Bd. 14, pag. 165.
[3]) Martin, Emailphot., 1872, pag. 121,
[4]) Ibid. pag. 139.
[5]) Ibid. pag. 136.
[6]) Bollmann, Darstellung photogr. Kohlebilder 1862, pag. 26.
[7]) Dingl. Polyt. Jour. Bd. 140, pag. 50. — Martin, Emailphot., 1872, pag. 137.
[8]) Newton, Martin, Emailphot. 1872, pag. 126. Dadurch wird die Löslichkeit des arabischen Gummi erhöht.
[9]) Leth, Martin, Emailphot. 1872. pag. 80.
[10]) Lallemand, Phot. Arch. Bd. 8, pag. 348.
[11]) Geymet, Phot. Arch. Bd. 14, pag. 152.
[12]) Husnik, Gesammtgebiet des Lichtdr. 1877, pag. 132.
[13]) Phot. Wochenblatt, Bd. 3, Nr. 48.
[14]) Der dem Gemenge einverleibte Farbstoff wird dadurch fixirt. (Dingl. Polyt. Journ. Bd. 201, pag. 467. — Politechn. Notizbl. 1871, Nr. 17, 21.) — Chromatgelatine wird ebenfalls zum Appretiren und Wasserdichtmachen von Zeugen, (nach der Belichtung) benützt (Böttger, Potytechn. Notizbl. 1873. Nr. 11. — Elsner, Chem. techn. Mitth. 1873—1874, pa. 49. — Schwarz, Dingl. Bd. 217, pag. 254.) — Auch als Glaskitt wird Chromatleim empfohlen. (Schwarz Dingl. Polyt. Journ. Bd. 217, pag. 254).
[15]) Phot. Corr. Bd. 1, pag. 35.
[16]) Martin, Emailphot., 1872, pag. 55.
[17]) Ibid. pag. 56.
[18]) Ibid. pag. 62.
[19]) Ibid. pag. 122.
[20]) Ibid. pag. 282.
[21]) Ibid. pag. 283.

bert[1]) u. A. angewendet, freilich immer mit anderen stark hygroskopischen Substanzen, wie Rohrzucker[2]), Fruchtzucker (s. pag. 74), Melasse[3]) oder einem Gemenge von Rohrzucker, Fruchtzucker und Honig[4]), Honig[5]), Glycerin[6]), gemengt. Die Kritik und nähere Besprechung des Nutzens dieser Zusätze gehört in das specielle Receptwesen der Methoden[7]).

Aetzkali und Natron lösen das Chromatgummibild auf, besonders leicht in der Wärme. Kohlensaures Natron wirkt nur langsam. Die Chromgummibilder entwickeln sich schon im kalten Wasser völlig, wodurch sie sich vortheilhaft von Gelatinebildern unterscheiden; sollte die Entwicklung langsam und schwierig vor sich gehen, so kann man die Lösung der vom Licht nicht getroffenen Stellen sehr beschleunigen, durch Zusatz von 1—2% Soda zum Entwicklungswasser. Chlorkalk löst das belichtete Chromatgummi rasch auf und zerstört somit Kohlegummibilder.

Auch eine Gummischicht ist, ähnlich der Gelatine, dann am empfindlichsten, wenn sie so viel als möglich Kaliumbichromat, ohne dass dieses auskrystallisirt, enthält. Erzeugt man sich Pigmentpapiere mit Gummi und andererseits mit Gelatine, so wird man finden, dass die Gummipigmentpapiere eine längere Exposition erfordern, als die Gelatinepapiere. Nach meinen Versuchen erfordern die ersteren etwa eine 5—10 mal längere Exposition als die letzteren, wenn man gleich kräftige Bilder erhalten will. Carey Lea fand[8]), dass Chromatgummi etwas empfindlicher ist, als ich gefunden habe; er gibt an, Chromatgelatine sei etwa dreimal empfindlicher als jenes; Bollmann[9]) aber findet Chromatgummi noch viel unempfindlicher im Verhältniss zur Gelatine, als ich gefunden habe. Ich fand Kaliumbichromat in Mischung mit Zucker empfindlicher, als Gummi und halte den, dem Gummi zugesetzten Zucker für ein Beschleunigungsmittel; nach Bollmann[10]) wirkt Arrowroot ebenfalls beschleunigend.

Leim wirkt unter Umständen ganz eigenthümlich auf Gummi arabicum ein. Setzt man dem Leim etwas Gummi und ammoniakalisches Kaliumbichromat zu, so wird das Verhalten der Gelatine im Allgemeinen durch das Gummi wenig geändert; die Löslichkeit im heissen Wasser wird etwas erhöht,[11]) und um denselben Grad der Unlöslichkeit des Bildes in heissem Wasser wie bei reiner Gelatine zu erhalten, muss man länger

---

[1]) Phot. News. 1874, pag. 573.

[2]) Lucy-Fossarieu, Phot. Arch. Bd. 10, pag. 292. Obernetter, Martin, Emailphot., pag. 49. — Lemling, d. practische Photogr. 1861, pag. 110.

[3]) Kleffel. Das Neueste d. Photogr., 1870, pag. 4. — Melasse halte ich nicht für empfehlenswerth, weil sich ihre Zusammenzetzung in jeder Fabrik und jedes Jahr je nach der Fabrikation ändert.

[4]) Geymet, Bulletin Société Franç. Phot., 1872, pag. 185.

[5]) Die Anwendung dieser unzuverlässigen, relativ kostspieligen Substanz kommt immer mehr ausser Gebrauch und wird dafür Fruchtzucker angewendet. Allerdings wirkt Honig mehr hygroskopisch s. o. pag. 74.

[6]) S. bei Glycerin.

[7]) Vergleiche hierüber bes. Martin, Emailphot. 1872; Krüger, Pyrophotographie, 1872, Geymet und Alker. Emaux photographiques, Paris.

[8]) Phot. Arch. Bd. 6, pag. 416.

[9]) Handb. d. Photogr., 1862, pag. 190.

[10]) Ibid. pag. 176.

[11]) Deshalb wird dem Mundleim Gummi nebst Zucker zugesetzt. (Polytech. Notizbl. 1874, Nr. 4.) — Elsner, chem. tech. Mitth. 1873—1874, pag. 154).

exponiren[1]. Säuert man aber das Gemisch mit Essigsäure an, so wird die getrocknete und belichtete Platte schwerer löslich, als eine ebensolche, welche nur mit Chromgelatine und Essigsäure erzeugt ist. Arabisches Gummi macht also in saurer Lösung die Gelatine schwerer löslich. Den Schlüssel zu dieser Erscheinung glaube ich in Grahams[2]) Beobachtung, dass Glutin und Arabinsäure eine schwer lösliche Verbindung geben, finden zu können.

Borax macht das Gummi dickflüssig. Borax wurde von Lucy-Fossarieu[3]) der Gummi-Zucker-Einstaublösung zugesetzt. Die alkalische Reaction des Borax macht das Chromat unempfindlich. Kalknitrat ertheilt dem Gummi eine enorme Klebekraft[4]).

Um den Process der Lichtwirkung auf Gummi arabicum und Kaliumbichromat analytisch verfolgen zu können, stellte ich mir ein reines Präparat dar. Die, durch wiederholtes Fällen von Gummi mit Salzsäure und Alkohol dargestellte, reine Arabinsäure wurde in reines arabinsaures Kali verwandelt. Um ein dem Neubauer'schen Kalisalz $(C_{12}H_{20}O_{10})_3 . K_2O$ ähnliches gummisaures Kalisalz zu erhalten, löste ich etwa 100 Gewichtstheile Gummisäure und 12 Gewichtstheile Aetzkali in Wasser. Als ich die Aschenbestimmung in der bei 100° C. eingetrockneten Masse vornahm und aus dem rückständigen Kaliumcarbonat das Kali berechnete, fand ich 10·13 % Kali; dieser Gehalt kommt dem nach jener Formel zusammengesetzten nahe.

Von diesem arabinsauren Kali mischte ich die Lösung mit Kaliumbichromat. Bei 100° C. wurde sie sehr bald grün und war dann nach dem Trocknen ganz unlöslich. Ich musste daher bei gewöhnlicher Temperatur eintrocknen lassen und nachdem eine mehrwöchentliche Lichtwirkung die Schicht tief gebräunt hatte, digerirte ich sie mit kaltem, dann mit heissem Wasser und kochte schliesslich, um alle Chromsäure zu entfernen, mit Ammoniak. Die grüne Masse wurde lange Zeit bei 120—130° C. getrocknet und dann der organischen Elementaranalyse unterworfen.

Dieselbe ergab folgende Zahlen:

Kohlenstoff	37·41
Wasserstoff	5·63
Chromoxyd	5·76
Kali (K_2O)	9·30

Der in dem Porcellanschiffchen verbleibende Rückstand enthielt Kaliumchromat und Kaliumcarbonat nebst unzersetztem Chromoxyd. Der Inhalt wurde in ein Kölbchen gespült, mit Salzsäure zerlegt und die entweichende Kohlensäure durch einen Kaliapparat geleitet, wie gewöhnlich bestimmt und zu der aus der Verbrennungsröhre erhaltenen Kohlensäure addirt. Das ungelöste Chromoxyd wurde auf einem Filter gesammelt, im Filtrat die Chromsäure zu Chromoxyd mit Alkohol reducirt

[1]) Gummizusatz zur Lichtdruckgelatine begünstigt das schnelle Verdrucken der Platten. Lemling, Photoverrotypie, 1870, pag. 51.
[2]) Ann. Pharm. Bd. 121, pag. 56.
[3]) Phot. Arch. Bd. 10, pag. 222.
[4]) Ein solches Gemenge wird als vegetabilischer Leim oder Kitt verwen det (Elsner, Chem. tech. Mitth. 1870—1871. pag. 114).

und mit Ammoniak gefällt. Nachdem das Chromoxyd abfiltrirt war, wurde das Chlorkalium zur Trockene verdampft und als solches gewogen.

Die organische Substanz nach Abzug der Mineralbestandtheile lässt folgende Procentzusammensetzung berechnen:

	gefunden	Berechnete Zusammensetzung für $C_6 H_{10} O_5$
Kohlenstoff	44·04	44·44
Wasserstoff	6·63	6·17

Die Zusammensetzung der, in dem unlöslichen belichteten Chromatgummi vorfindlichen, organischen Substanz, stimmt also sehr nahe mit der wasserfreien Arabinsäure überein und man kann annehmen, dass das unlösliche photographische Bild aus gummisaurem (oder wahrscheinlicher metagummisaurem) Chromoxyd und Kali besteht. Also auch hier wird das unlösliche Lichtbild nicht durch eine oxydirte organische Substanz gebildet, sondern durch den in seiner Zusammensetzung nicht geänderten und an Chromoxyd gebundenen ursprünglichen organischen Körper, die Arabinsäure.

Jetzt erst will ich von einem Obernetter'schen Einstaubverfahren [1]) sprechen, welches mit meinem Befund in Widerspruch zu stehen scheint. Obernetter belichtet ein glycerinhältiges Chromatgelatinebild und staubt es dann mit Zinkstaub ein. Der Zinkstaub klebt an den nicht belichteten Stellen und dringt mehr oder weniger tief ein. Ist die Platte gehörig eingestaubt, so wäscht man mit Wasser einen Theil des Chromsalzes aus und lässt die Platte freiwillig trocknen. Die Platte wird dann durch Erhitzen oder im Lichte unlöslich gemacht. Behandelt man jetzt mit verdünnter Salzsäure, so werden nur jene Stellen, welche von Zinkstaub durchdrungen waren, löslich. Druckerschwärze wird dort abgestossen, heisses Wasser löst die Gelatine dort auf. Obernetter schreibt diesen Process der reducirenden Wirkung des Wasserstoffes in statu nascendi zu; er geht von der Ansicht aus, die unlösliche Gelatine sei oxydirte Gelatine und könne durch Reduction wieder in die lösliche Form übergeführt werden. Ich habe für Gelatine und Gummi nachgewiesen, dass die im Lichte unlöslich gewordenen Gemenge aus Chromoxyd und unveränderter Gelatine, resp. Gummi bestehen und kann den erwähnten Versuch nur durch eine Auflockerung der Gelatine an den eingestaubten Stellen durch die Gasbläschen, dadurch bewirkte Wasseraufsaugung und leichtere Löslichkeit in der nunmehr fein zertheilten Masse erklären, denn die sogenannte unlösliche Chromoxydgelatine ist ja in feiner Vertheilung in heissem Wässer löslich.

Dem Gummi arabicum hat man wiederholt das Dextrin oder Stärkegummi substituirt. Es bräunt sich nämlich ebenfalls mit Kaliumbichromat im Lichte und verliert zugleich seine hygroskopischen Eigenschaften. Dadurch aber, dass das Chromatdextrin im Lichte seine Löslichkeit im Wasser lange Zeit nicht verliert, sondern auch im kalten Wasser nunmehr mit bräunlicher Farbe löslich ist, unterscheidet es sich vom Gummi arabicum und gleicht in dieser Eigenschaft dem Zucker; erst nach mehrwöchentlicher Belichtung wird das Gemenge unlöslich.

---

[1]) Phot. Corr. Bd. 11, pag. 32.

Dextrin wird zu dem Einstaubverfahren ebenso wie Gummi arabicum angewendet und wurde besonders von Liesegang[1]), Krüger[2]), v. d. Forst[3]) und Wratten[4]) zu diesem Zwecke empfohlen. Es soll mehr Kaliumbichromat vertragen als Gummi arabicum. Für sich allein wird es nicht verwendet, sondern Zucker und ähnliche Körper zugesetzt. Husnik[5]) dagegen zieht dem Dextrin das Gummi arabicum (Einstaubverfahren) vor. Auch zur Photolithographie wird Dextrin verwendet[6]). Wenn das Dextrin dem Gummi arabicum bei solchen Methoden, wo von hygroskopischen Eigenschaften Gebrauch gemacht wird (Einstaubverfahren), mit Erfolg Concurrenz macht, so ist es in solchen Fällen, wo es auf die Unlöslichkeit der belichteten Bildstellen ankommt, nicht im Stande das arabische Gummi zu ersetzen.

Verhalten des Traganths gegen Chromate.

Traganth ist im Gemisch mit Kaliumbichromat wohl ebenso lichtempfindlich wie Gummi, d. h. es bräunt sich ebenso rasch wie dieses; die ungemein schwierige Löslichkeit im Wasser steht aber seiner Anwendung in der Chromatphotographie hinderlich im Wege. Es besteht mehr als zur Hälfte aus dem, im heissen Wasser nahezu unlöslichen[7]) und nur aufquellbaren, Bassorin; im besten Falle ist im Traganth etwa 50 % wasserlösliches Arabin enthalten[8]). Nach dem Belichten des im Dunkeln getrockneten Gemenges mit Kaliumbichromat erhält man ein braunes Bild, dessen unbelichtete Partien im heissen Wasser aufschwellen. Ich versuchte die von Schmid[9]) angegebene Eigenschaft der verdünnten Salzsäure und Schwefelsäure: gequollenen Traganth zu lösen, zur Bildentwicklung auszunützen. Ich hatte mit angesäuertem heissen Wasser einigen Erfolg, denn die Chromatbilder erschienen dann besser, wenn auch nur unvollkommen in Folge der unvollständig erfolgten Lösung. Bei längerer Digestion mit verdünnten Säuren lösen sich auch die belichteten Stellen. Traganth scheint nach alledem zur Verwendung in der Chromatphotographie nicht besonders geeignet zu sein; eher noch im Lichtdruck, keinesfalls aber im Pigmentverfahren etc.

Verhalten des Albumins gegen Chromate.

Die Photographen hatten seit langer Zeit dem Albumin, welches sie im Negativ- und Positivverfahren anwendeten, ihre Aufmerksamkeit zugewendet, und auch in der Chromatphotographie eingeführt. Wässerige Albuminlösung wird durch Chromsäure coagulirt, durch Kaliumbichromat aber nicht verändert. Monckhoven[10]) benutzte eine dünne und nach

---

[1]) Phot. Arch. Bd. 10, pag. 3.
[2]) Die Pyrophotographie, Berlin 1872, pag. 60.
[3]) Phot. Arch. Bd. 12, pag. 956.
[4]) Phot. Mitth. Bd. 11, pag. 113.
[5]) Gesammtgebiet. d. Lichtdrucks, 1877, pag. 88.
[6]) Husnik, Gesammtgebiet d. Lichtdrucks, pag. 126.
[7]) Flückinger, Pharmakognosie des Pflanzenreichs, 1867, pag. 12.
[8]) Löwenthal und Hausmann, Ann. Pharm. Bd. 89, pag. 112.
[9]) Ann. Pharm. Bd. 51, pag. 29.
[10]) Bull. Soc. Franç. Phot. 1871, pag. 196.

dem Trocknen durch Eintauchen in eine 5procentige Chromsäurelösung coagulirte Albuminschicht, als erste Schicht zur Vorbereitung der Lichtdruckplatten. Husnik[1]) wendet mit Vortheil ein Gemenge von Wasserglas und Albumin zur Vorpräparation der Lichtdruckplatten an.

Auch Chromalaun wirkt auf die Lösung nicht; lässt man dies Gemisch an der Luft zur Trockene verdunsten, so löst es sich wieder im kalten Wasser auf bis auf einen geringen Rückstand. — Albuminpapier, welches in der Hitze oder durch Alkohol coagulirt war, wurde mehrfach als Uebertragungspapier, anstatt des mit Alaun unlöslich gemachten Gelatinepapiers empfohlen[2]). Auch wurde photolithographisches Uebertragungspapier mit in der Hitze coagulirtem Eiweiss überzogen, bevor die eigentliche lichtempfindliche Schicht aufgetragen wurde[3]).

Das mit Chromat eingetrocknete Albumin ist sehr lichtempfindlich, wenn auch lange nicht in dem hohen Grade wie Gelatine; es wird im Lichte braun und in Wasser unlöslich. Wird ein mit Chromatalbumin überzogenes Papier nach der Belichtung unter einem Negativ, mit Druckerschwärze eingeschwärzt und dann mit Wasser behandelt, so lösen sich alle nicht belichteten Stellen auf und werden weiss.

Zu den Zwecken der Chromatphotographie kann man sich des natürlichen flüssigen Hühnereiweisses, sowie des künstlich dargestellten festen Eiweisses (Albumin), wie es in den Handel kommt, bedienen. Im Allgemeinen ist es räthlicher, sich des frischen, zu Schnee zerschlagenen und dann geklärten Albumins zu bedienen, weil man hiebei die Garantie der Reinheit hat, der Kostenpunkt und die Bequemlichkeit wird den Praktiker aber mit Recht zum käuflichen festen Albumin greifen machen. Weil man oft in die Lage kommt, Recepte derartig umrechnen zu müssen, dass man das flüssige frische Eiweiss durch festes und umgekehrt ersetzen will, so will ich anführen, dass ein Ei etwa 25 Gramm Eiweiss und 17 Gramm Dotter gibt; das in einem Ei enthaltene feste Eiweiss beträgt etwa 3—4 Gramm[4]). Aus den Vogeleiern erhält man im allgemeinen etwa 12 Proc. trockenes Eiweiss[5]). Will man aus festem Albumin eine, dem im Hühnerei vorkommenden analoge, Lösung herstellen, so muss man 1 Gew. Th. festes Albumin in 6—8 Gew. Th. Wasser lösen.

Die käuflichen Handelssorten des festen Albumins sind leider oft, ja meistens verfälscht. Es kommen Sorten vor, welche sich nur zur Hälfte in Wasser lösen. Solche Sorten sind schlecht, weniger deshalb, weil sie merklich andere Resultate geben als total lösliche Qualitäten,

---

[1]) Gesammtgebiet des Lichtdrucks, 1877, pag. 26. — Phot. Corr. Bd. 12, pag. 193. — Diese Methode gestattet das Drucken mit einer Schicht und ist sehr empfehlenswerth.

[2]) Marion, Phot. Arch. Bd. 11, pag. 108; — Jeanrenaud, ibid. pag. 34. — Davies, Phot. News, 1875, pag. 438, 486 und 490. — Vergl. übrigens Johnson „History of Carbon printing“ Phot. News, 1875, pag. 405. — Monckhoven ibid. pag. 418. — Nach Waldack, Phot. News, 1877, pag. 105, coagulirt Hitze (trockene und feuchte) und Alkohol das trockene Albumin sehr unvollständig, ungenügend für Kohle-Transportpapier. Silbernitrat coagulirt wohl völlig, sei aber unpraktisch. Besser sind Cadmiumsalze. — Ueber Pigmentdruck auf Eiweisspapier vergl. Vogel, Lehrbuch d. Photogr. 1874, pag. 371.

[3]) Osborne, Martin, Emailphotogr. 1872, pag. 127.

[4]) Muspratt, Technische Chemie. 3. Aufl., 2. Bd., pag. 910.

[5]) Neues Handwörterb. d. Chemie von Fehling. 2. Bd., pag. 1140.

sondern weil sie zu arm an Albumin sind. Sehr oft kommen Verfälschungen des Albumins mit Gummi und Dextrin vor, welche am schwersten zu erkennen sind, weil sich diese Bestandtheile in Wasser leicht lösen, während Traganthgummi und Leim fast unlöslich sind.

Es fehlt noch an sicheren Prüfungsmethoden für das Albumin. Am besten scheint noch Caillet's[1]) und Ziegler's[2]) Methode zu sein, nach welch' letzterer eine 20percentige Albuminlösung durch eine 20percentige kochende Alaunlösung gefällt und der Niederschlag auf einem tarirten Filter gewogen wird. Uebrigens muss ich erwähnen, dass ein mässiger Gummi- und Dextrin-Gehalt des Albumins in der Chromatphotographie so gut wie gar nichts schadet und den Process in keinerlei Weise stört. Albuminsorten, welche einen geringen Lösungsrückstand hinterlassen, können ohne Anstand verwendet werden.

Reines Blutalbumin — und das gegenwärtig in den Handel kommende ist ja sehr rein und wenig gefärbt — wirkt ebenso wie Eieralbumin, so dass man in der Chromatphotographie bei der Anwendung des käuflichen festen Albumins wenig Störungen zu befürchten hat, selbst wenn es mit Bluteiweiss verfälscht sein sollte.

Witz[3]) gab eine Tabelle an, mittelst welcher man aus dem spec. Gew. der Albuminlösungen, den Gehalt derselben an festem Albumin berechnen kann.

Schon Poitevin[4]) wendete zu seinen Photolithographien als Uebertragungspapier ein chromirtes Albuminpapier an. Auch Kohlebilder lassen sich mit Chromatalbumin machen, wie ebenfalls schon Poitevin und später Blair[5]) angibt. Auch von Morvan[6]) und besonders Husnik[7]), Geymet[8]), Märkl[9]), Liesegang[10]), Beck[11]) wurde Chromatalbuminpapier zur Photolithographie empfohlen; es leistet ganz vortreffliche Dienste. Dem Chromatalbumin wurde (zu photolithographischem Papier) auch Gummi arabicum beigemengt[12]). Das im Lichte unlöslich gewordene Chromatalbumin ist widerstandsfähiger als Gummi arabicum; derlei Schichten haben vor der Gelatine das voraus, dass sie sich kalt entwickeln lassen, weshalb sie mit Vorliebe zu Umdruckpapieren verwendet werden. Photolithographische Uebertragungspapiere, welche mit Chromatgelatine hergestellt wurden, geben keine so klaren, hübschen Bilder auf dem Stein, wie solche, welche mit Albumin erzeugt wurden[13]). Ein Gemenge von Albumin und Kaliumchromat kann für sich nicht zur Herstellung von dickeren Schichten auf Glas benützt werden, weil es nur rissig eintrocknet.

---

[1]) Dingl. Polyt. Jour., Bd. 170, pag. 158.
[2]) Muspratt, Techn. Chemie, 3. Aufl., 2. Bd., pag. 916.
[3]) Phot. Corr. Bd. 13, pag. 120. — Elsner, chem. techn. Mitth. 1875 bis 1876, pag. 75.)
[4]) Dingl. Polyt. Journ. Bd. 139, pag. 199.
[5]) Martin, Emailphotogr. 1872, pag. 232.
[6]) Martin, Emailphotogr., 1872, pag. 123.
[7]) Gesammtgebiet des Lichtdrucks, 1877, pag. 128.
[8]) Phot. Arch. Bd. 14, pag. 152.
[9]) Phot. Corr. Bd. 13, pag. 125.
[10]) Martin, Emailphotogr., 1872, pag. 120.
[11]) Martin, Emailphotogr., 1872, pag. 268.
[12]) Leth, Martin, Emailphotogr. 1872, pag. 80.
[13]) Paul, Bull. Soc. Franç. Phot. 1873, pag. 313.

Albumin wird durch Chromate nach längerem Liegen im Dunkeln freiwillig unlöslich, wie wir es beim Leim und Gummi gesehen haben. Die getrockneten Schichten halte ich aber in dieser Beziehung für haltbarer als Gelatine; denn sie werden in etwa 8 Tagen unlöslich. Im Allgemeinen kann man annehmen, dass mit Albumin und Chromat präparirte photolithographische Papiere in einigen Tagen nicht mehr mit Vortheil verwendbar sind. Wässeriges Albumin hält sich mit stark ammoniakalischem Kaliumbichromat lange lichtempfindlich, so dass man es einige Wochen lang unzersetzt aufbewahren kann, natürlich vor Licht geschützt, wenn man dem Gemenge, als Schutz gegen Fäulniss, einige Tropfen Carbolsäure zugesetzt hatte; sonst muss man es schon nach 2 bis 3 Tagen wegschütten. — Das feste Albumin löst sich rasch in einer stark ammoniakalischen Chromatlösung und deshalb muss man zu chromirende Albuminpapiere, bei Anwendung einer solchen, von rückwärts auf dem Bade schwimmen lassen [1]) und diese sind daher in dieser Beziehung heikler, als Gelatinepapiere, zu behandeln.

Dass man sich des Albumins bedienen kann, um die Gelatine von Alaun zu befreien, wurde oben erwähnt. (pag. 67.)

Mitunter setzt man der Gelatine beim Lichtdruck Albumin zu. Besonders dann, wenn man mit zwei Schichten arbeitet, nimmt man die untere, welche das Anhaften am Glase bewirken soll, albuminhältig, wie es zuerst Albert [2]) und nach ihm Andere [Lemling [3]), v. Monckhoven [4]), v. Courten [5])] machten. Zu demselben Zwecke wird eine Bichromat-Albuminschicht (ohne Gelatine) zur Erzeugung der ersten Schicht bei Lichtdruckplatten, welche das Haften der eigentlichen Druckschicht vermitteln soll, angewendet [6]), was auch Obernetter [7]) anempfiehlt und sich nach Voigt [8]) bewährt. Die eigentliche Druckschicht wird fast immer ohne Albuminzusatz hergestellt [9]). — Beim photolithographischen Gelatine-Umdruckpapiere wurde der Chromatgelatine Albumin zugesetzt [10]). Der Albuminzusatz macht die Gelatine schwerer im Wasser löslich; in neuerer Zeit wendet man denselben mit weniger Vorliebe und weniger häufig an.

Die Lichtwirkung auf ein Gemenge von Albumin und Kaliumbichromat kann man nicht ausschliesslich auf eine secundäre Wirkung des Chromoxydes zurückführen, denn Chromoxyd bewirkt nicht die Unlöslichkeit des Albumins. Hier dürfte vielmehr eine höher zusammen-

---

[1]) Liesegang, Phot. Arch. Bd, 6, pag. 122.
[2]) Dingl. Polyt. Jour. Bd. 193, pag. 325.
[3]) Freund des Photogr., 1875, pag. 107. Photoverrotypie, 1870, pag. 30.
[4]) Davanne, Progrès de la phot. 1877, pag. 157.
[5]) Phot. Mitth. Nr. 150, pag. 61.
[6]) Photogr. News. 1872, pag. 283.
[7]) Phot. Monatsblätter. Bd. 1, pag. 49.
[8]) Photogr. Monatsbl. Bd. 1, pag. 46.
[9]) Waterhouse (Phot. Corr. Bd. 11, pag. 36) setzt auch der eigentlichen Lichtdruck-Gelatineschicht Albumin zu. Ebenso Edwards (Phot. Arch. Bd. 13, pag. 58); Markl, Phototypie, 1870, pag. 45; Monckhoven (Davanne, Progrès de la photog. 1877, pag. 157). — Die Lichtdruckplatten sollen sich, wenn sie albuminhältig sind, rascher verdrucken, als wenn sie von diesem wenig oder nichts enthalten. — Lemling, Photoverrotypie, 1870, pag. 51.
[10]) Osborne, Martin, Emailphot. 1872, pag. 128.

gesetzte Oxydationsstufe des Albumins (derlei Abkömmlinge gibt es ja viele) das Bild ausmachen, entweder in Verbindung mit Chromoxyd oder mit Albumin; nähere analytische Daten lassen sich bei der complicirten Zusammensetzung des Albumins wohl nicht geben.

Das Glycerin in der Chromatphotographie.

Ein vielfach benütztes Hilfsmittel der Chromatphotographie ist das Glycerin. Kaliumbichromat bräunt das Glycerin im Lichte; dabei verliert dieses etwas von seiner Klebrigkeit. Man kann nach Bollmann[1]) mit Glycerin, Kohle und Chromat Kohlebilder erhalten, jedoch sind sie lange nicht so dauerhaft, wie Gelatinebilder. Von der Lichtempfindlichkeit des Chromatglycerins macht man deshalb keinen Gebrauch. Uebrigens ist sie im Vergleich mit Chromatgelatine gering, so dass in einem Gemenge von Gelatine, Glycerin und Chromat das Glycerin intact bleibt und es nur als physikalisches Agens wirkt.

Dagegen nützt man die Eigenschaft des Glycerins, den Leim biegsam und elastisch zu machen, vielfach aus. Solche Gemenge bleiben immerfort elastisch und faulen nicht. So werden Buchdruckerwalzen erzeugt, Gelatinefolien zum Ablösen des Collodionnegativs vom Glas elastisch gemacht[2]) und dem Gelatineüberzug bei Pigmentpapieren nach Bollmann[3]), Jeanrenaud[4]), Martin[5]), Swan[6]), Carey Lea[7]), Boivin[8]), Monckhoven[9]), Vidal[10]) mittelst Glycerin eine grössere Biegsamkeit und eine erhöhte Löslichkeit verliehen; freilich hat auch der Glycerinzusatz zum Pigmentpapier seine Gegner [Liesegang,[11]) Simpson[12])], indem der Ueberzug dadurch zu leicht löslich werden soll, in der Wärme leicht abfliessen und härtere Bilder geben soll, als wenn man der Gelatine Seife oder Zucker zusetzte. Andererseits lässt es sich nicht leugnen, dass glycerinhaltige Pigmentpapiere schönere Weissen geben.

Glycerin wurde auch im Einstaubverfahren dem Gummi arabicum zugesetzt, um die hygroscopischen Eigenschaften desselben zu erhöhen[13]).

---

[1]) Handb. d. Phot., 1862, pag. 184.

[2]) Zach und Lipowsky, Polyt. Notizbl. 1855, pag. 137; Gaillard, Kreutzer Jahresber. 1856 pag. 116. Rye, Phot. Arch. Bd. 2, pag. 68. Swan, Phot. Arch. Bd. 5, pag. 265. Geymet, Phot. Arch. Bd. 14, pag. 157, 184. Fabre, Horns Phot. Journ. Bd. 22, pag. 39. Wenderoth, Phot. Arch. Bd. 22, pag. 70 u. A. — Es werden der Gelatine etwa 20% Glycerin zugesetzt.

[3]) Darstellung phot. Kohlebilder 1862, pag. 30.

[4]) Phot. Arch. Bd. 9, pag. 67.

[5]) Handb. d. Phot., 1865, pag. 316.

[6]) Phot. Arch. Bd. 9, pag. 24.

[7]) Phot. Arch. Bd. 6, pag. 178, 242 und 417.

[8]) Phot. Corr. Bd. 12, pag. 48.

[9]) Kohlephotographie, 1876, pag. 11.

[10]) Photogr. au charbon. Paris, 1877, pag. 116.

[11]) Phot. Corr. Bd. 13, pag. 164.

[12]) Phot. Mitth. Bd, 7, pag. 168.

[13]) Siegwart, Phot. Arch. Bd. 10, pag. 61. — Obernetter, Martin, Emailphotographie, 1872, pag. 55 und pag. 282. — Husnik, Gesammtgeb. d. Lichtdr. 1877, pag. 88 und pag. 106 setzt dem Gemenge von Gummi, Traubenzucker und Honig (zum Einstaubverfahren) im Sommer etwas Glycerin zu. — Ein Klebemittel, welches durch Austrocknen nicht abspringt, erhält man durch Zusatz von 10% Glycerin zu Gummi arabicum. (Polytechn. Centr. Bl. 1874, pag. 608. — Elsner, Chem. techn. Mitth. 1873—1874. pag. 139).

Eine wässerige Lösung von Glycerin ist nach Husnik[1]) günstig zum Befeuchten der Lichtdruckplatten vor dem Einwalzen. Diese Mischung trocknet nicht so schnell und erhöht bei grosser Sommerhitze die Härte und Haltbarkeit der Gelatineschicht. Ein Gemenge von wässerigem Glycerin und zerfliesslichen Salzen dient als Feuchtwasser für Schnellpressen und Lichtdruckplatten (siehe pag. 41). Zur Erhöhuug der Geschmeidigkeit der Gummi-Eiweiss-Kohlepapiere, setzt Carey Lea[2]) Glycerin zu.

Lewis[3]) setzt dem photolithographischen Gelatine-Uebertragungspapier Glycerin zu und auch den photographischen Leimplatten für Typendruck nach Mumler[4]), welche mit Essigsäure kalt entwickelt werden, wird vortheilhaft Glycerin zugesetzt. Auch Edwards[5]) mengt den chromalaunhältigen Heliotypschichten Glycerin bei.

Im Lichtdruck halte ich einen Glycerinzusatz zur Chromatgelatine nicht für vortheilhaft, obwohl er nach Lemling[6]) die Annahme der Schwärze, ähnlich wie Gummi arabicum, befördert; die Schicht wird dadurch mürbe[7]). In der Photogalvanographie fand ich seine Anwendung ganz vortheilhaft, weil Glycerin die Gelatine löslicher macht und die völlige Entwicklung des Bildes in heissem Wasser erleichtert. Dennoch ziehe ich zu diesem Ende den Zusatz von Rohrzucker vor, weil dieser ein rascheres Trocknen der Schicht gestattet, die Entwicklung noch mehr begünstigt und die feinen Linien besser zu wahren scheint.

Ein übermässiger Glyceringehalt macht die Chromatgelatine unempfindlich.

Das Caseïn und die Stärke in der Chromatphotographie.

Vor längerer Zeit hatte Johnson[8]) vorgeschlagen, an Stelle der Chromatgelatine eine ammoniakalische Lösung von Caseïn und Kaliumbichromat anzuwenden. Weitere Details wurden nicht bekannt und deshalb wiederholte ich den Versuch. Ich löste ganz reines Thiercaseïn in Ammoniak, was sehr langsam erfolgte, setzte Kaliumbichromat zu und überzog damit eine Platte. Nach der Exposition hatte sich die Schicht gebräunt und liess sich schwierig mit ammoniakalischem Wasser entwickeln. Die Unvollkommenheit der Entwicklung und das schlechte Bild überzeugten mich, dass die Chromatphotographie von diesem Körper nie Gebrauch wird machen können.

Eine ammoniakalische Caseïnlösung benützt auch Grand[9]) zum Ueberziehen von Uebertragungspapier für Pigmentbilder; die Caseïnschicht

---

[1]) Gesammtgeb. d. Lichtdr. 1877, pag. 37.
[2]) Phot. Arch. Bd. 6, pag. 417.
[3]) Phot. Arch. Bd. 5, pag. 36.
[4]) Phot. Arch. Bd. 19, pag. 32.
[5]) Davanne, Les progrès de la phot. 1877, pag. 165.
[6]) Photoverrotypie, 1870.
[7]) Die Heliotyp-Company hat ein eigenthümliches Verfahren patentirt, nach welchem die Schichten für Lichtdrucke mittelst glycerinhältiger Gelatine, der Chromalaun zugesetzt wurde, hergestellt werden. (Phot. Arch. Bd. 17, pag. 54.) — Markl setzt der Lichtdruckgelatine nebst Eiweiss und Terpentin etwas Glycerin zu (Phototypie, 1870, pag. 45.)
[8]) Phot. Arch. Bd. 11, pag. 219. — Bull. Soc. Franç. Phot. 1870, pag. 285.
[9]) Bull. Soc. Franç. Phot. 1875, pag. 65.

wird ausserdem noch mit Alaunlösung unlöslicher gemacht. Man überträgt das Pigmentbild durch Anpressen unter Wasser. Das auf das Caseïnpapier provisorisch übertragene Bild wird auf die definitive Unterlage in derselben Art übertragen und dann durch verdünntes Ammoniak das Caseïn-Uebertragungspapier losgelöst. Es sollen bei dieser Uebertragungsart mehr Details des Pigmentbildes erhalten werden, als nach der gewöhnlichen. In der That erhielt ich auf diese Weise gute Resultate; ich glaube jedoch nicht, dass das Caseïnübertragungspapier, die jetzt gebräuchlichen, bequemeren Mittel verdrängen kann.

Die Anwendung eines Gemenges von Stärke und Chromat, welche Asser[1]) zur Herstellung eines photolithographischen Uebertragungspapieres benützte, hat keinen Eingang und keine Nachahmung gefunden.

Die Harze in der Chromatphotographie.

Auch die Harze zog ich in den Kreis meiner Untersuchungen. Wenn man bedenkt, dass man alkoholische Mischungen von Harzen mit Bichromat nicht darstellen kann, weil die Chromate in Alkohol unlöslich sind und andererseits eine Lösung von Harzen in Kali- oder Natront lauge nicht anwendbar ist, weil Kaliumbichromat durch dieselbe sofor- in Monochromat übergeführt wird, welches nicht lichtempfindlich ist, so bleiben nur mehr ammoniakalische Harzlösungen übrig, welche auch das Chromat lösen, und seine Lichtempfindlichkeit nach unseren bisherigen Erfahrungen nicht beeinträchtigen.

Es bietet also zum Versuch kaum ein anderes Harz als Colophonium oder Schellack Aussicht auf Erfolg. Besonders das erstere löst sich leicht in Ammoniak auf, das letztere nur langsam. Ich versetzte die ammoniakalische Lösung mit Kaliumbichromat, liess die Lösung auf einer Glasplatte im Dunkeln verdunsten, und exponirte die übrigbleibende, sehr ungleichmässige Schicht (Schellack liefert ungleich bessere Schichten als Colophonium) unter einer Zeichnung dem Licht. Es zeigte sich keinerlei Bräunung, und auch nach mehrtägiger Lichtwirkung liess sich noch keine sichtbare Veränderung constatiren. Als ich die belichtete Platte mit sehr verdünntem Ammon oder Weingeist behandelte, löste sie sich gleichmässig und auch so liess sich nicht die Entstehung eines Lichtbildes nachweisen. Die mit Kaliumbichromat gemischten Harze lassen sich nach meinen Versuchen nicht zur Chromatphotographie benützen. Husnik will[2]) entgegengesetzte Resultate erhalten haben.

Anderen lichtempfindlichen Substanzen beigemengt, wirken die Harze oft günstig. So machen sie, in geringer Menge der Chromatgelatine beigemengt, diese schwerer löslich; auch macht der Zusatz von alkoholischen Harzlösungen die Gelatine dann beim Lichtdruck widerstandsfähiger. (s. pag. 34.) In neuerer Zeit werden derartige Zusätze zur Lichtdruckgelatine nicht mehr angewendet; man kann ohne dieselben einfacher und mindestens ebenso gut arbeiten.

---

[1]) Phot. Arch. Bd. 1, pag. 33.
[2]) Phot. Monatsblätter, Bd. 2, pag. 286.

In der vorliegenden kritischen Studie über die Reaction der Chromate in ihren Beziehungen zur Chromatphotographie habe ich die Gelatine zuerst und am ausführlichsten behandelt. Dabei leitete mich nicht nur die Ueberzeugung, dass sie die wichtigste Substanz auf diesem Gebiete ist, sondern die Erscheinung, dass bei ihr die Reactionen am verwickeltsten sind und zugleich die dort angeführten Einzelheiten auch für das Gummi und Albumin sowie für andere derartige Körper ihre Geltung haben. Der chemische Verlauf der Reaction ist keinen starken Schwankungen unterworfen, aber die Intensität der Einwirkung der Chromate auf die organische Substanz hängt von mannigfachen Nebenumständen ab; die Reductionserscheinungen treten oft in unerwünschtem Grade und zur unrechten Zeit ein. Nur die genaue Kenntniss aller dieser Verhältnisse kann die Chromatphotographie zu einem sicheren Verfahren erheben, der rationelle Einblick in das Wesen der Methode wird ihre Leistungsfähigkeit erhöhen und dann wird in der schon begonnenen neuen Aera der Photographie, die Chromatphotographie zur glänzenden Herrschaft gelangen. —

Autorenregister.

Sachregister.